جامعة دمشق

كليّة الصَّيدلة

قسم الكيمياء التَّحليليَّة والغذائية



الكشف السَّريع عن بعض الشَّوارد الملوثة للميّاه (الرَّصاص – النّتريت)

بحث أُعدَّ لنيل درجة الماجستير في المراقبة الغذائية

إعداد الصَّيدلانية

صبا منيف صقر

إشراف الأستاذ الدُّكتور

محمَّد منير عطائي

مشاركة الأستاذ الدُّكتور

محمَّد عامر زمريق

2010

Abstract:

This work aimed to developing kits for the qualitative and semi-quantitive determination of water pollution with lead and nitrite in the field.

The kit of lead is based on the reaction of lead with 1,5-Diphenylthiocarbazone, which carried out in a capped bottle, the cap contains the dry reagent, while the bottle contains the solvent and activator chemical compounds. To perform the test, the cap is pressured to release the reagent, and the sample of water is added to the bottle, then the bottle is capped and shaken for one minute, which permits the formation of lead- dithizonate and causing visually detectable color change. The concentration of lead is determined by comparing the resulting color to the prepared provided color chart.

While the kit of nitrite is based on the reaction of nitrite with Sulfanilamide and N-(1-naphthyl) ethylenediamine. Which are adsorbed on a strip of filter paper (Whatman) as a separate spots . The assay is conducted by placing the strip vertically into the sample collection container, and observing the formation of colored line. The concentration of nitrite is determined by comparing the resulting color to the prepared provided color chart.

Some samples are tested with these methods, and the results are compared with graphite furnac atomic absorption spectrometry method for lead samples, and with Gress method using spectrophotometer for nitrite samples.

The comparison of the results showed that these tests are simple, with satisfactory sensitivity, and less expensive. It is suitable for the field detection of water pollution with lead and nitrite as semi-quantitive tests .

Key words: kit, water pollution, lead, nitrite, field detection.

الملخص:

هَدَفَ البحث لتطوير عتائد للكشف الكيفي نصف الكمي عن تلوث المياه بالرّصاص والنتريت ميدانياً.

تعتمد عتيدة كشف الرَّصاص على تفاعل الرَّصاص مع 1،5 ثنائي فنيل تيو كاربازون. حيث يجري الاختبار في زجاجة ذات غطاء، يحتوي الغطاء الكاشف بشكله الجَّاف، في حين تحتوي الزُّجاجة المُحلّ و مركبات كيميائية متمّمة للتّفاعل. لإنجاز الاختبار يضغط الغطاء ليحرِّر الكاشف، عندها تضاف عينة المياه إلى الزُّجاجة، ثمَّ تغلق الزُّجاجة وتخض لمدة دقيقة واحدة، مما يسمح بتشكل معقد ديتيزونات الرصاص، مسبباً تغيراً لونياً قابلاً للكشف البصري. يحدّد تركيز الرَّصاص من خلال مقارنة اللّون النّاتج مع السُّلّم اللّوني المرافق. بينما تعتمد عتيدة كشف النِّتريت على التفاعل مع السّلفانيلاميد و النّفتيل إيتلن دي أمين، المدمصة على شريحة من أوراق الترشيح (واتمان) كبقع منفصلة. يجر الاختبار بوضع الشريحة بشكلٍ عمودي في وعاء جمع العينة، ومراقبة تشكل الخط الملون، يحدّد تركيز النتريت من خلال مقارنة اللّون النّاتج مع السُّلّم اللّوني المرافق. تمَّ اختبار بعض العينات بهذه الطَّرق، و تمت مقارنة النّتائج مع طريقة طيف الامتصاص الذّري باستخدام فرن الغرافيت لعينات الرَّصاص، ومع طريقة كريس باستخدام مقياس الطّيف الضّوئي لعينات النِّتريت.

أظهرت مقارنة النتائج أنّ هذه الطَّرق، بسيطة، ذات حساسية مناسبة، وكلفة قليلة، وهي ملائمة لكشف تلوُّث المياه بالرَّصاص والنِّتريت ميدانياً بشكل نصف كمي.

الكلمات المفتاح: عتيدة، تلوث المياه، الرّصاص، النّتريت، الكشف الميداني.

المقدمة:

البيئة النظيفة مطلبٌ أساسيٌ للإنسان، وحقٌ من حقوقه، وبالرغم من التقدم التقني الذي ساهم في خلق التقانات النظيفة في الصناعة وإنتاج الطاقة و وسائط النقل، إلاّ أن التّمركز الصّناعي والسّكاني في المدن، وما يتبعه من نشاطات تجارية وعلمية واجتماعية، وزيادة الهجرة من الريف إلى المدن، والزيادة الكبيرة في وسائط النقل أدى إلى انتشار وتعدد مظاهر التّلوث (تلوث المياه والهواء والتّربة).

أهمية الدّراسة:

يعدّ تلوث المياه أحد أهم العوامل المؤثرة في سلامة البيئة والإنسان والذي ازداد كثيراً في الآونة الأخيرة، و بسبب قدرة بعض الملوثات على التغلغل عبر طبقات التربة والوصول إلى المياه الجوفية وثبات بعضها لفترات طويلة، أصبحت مراقبة المياه بشكل مستمر ضرورة ملحة للحفاظ على سلامة الإنسان.

ونظراً للثمن الباهظ لأجهزة التحليل الآلية و توفرها المحدود في بعض المخابر، علاوة على ارتفاع كلفة التحليل، وضرورة توفر الكادر المدرب، ظهرت الضّرورة الملحة لوجود طرق سريعة بسيطة تمتاز بالدقة والحساسية العالية وإمكانية توفرها ميدانيّاً لكشف التلوث والحدّ من انتشاره والوقاية من مخاطره توفر الوقت والجّهد والمال.

هدف البحث:

1- تصميم وتطوير عتائد (Kits) تفيد في الكشف و التحديد نصف الكمي الميداني لبعض الشوارد الملوثة للمياه (الرَّصاص-النِّتريت) وذلك بالاعتماد على تفاعلات لونية بســيطة و سريعة.

2- استخدام هذه العتائد لاختبار تلوث بعض عينات المياه بالرَّصاص والنِّتريت، ومقارنة النتائج مع الطّرق المخبرية الآلية المطبقة في الوقت الرّاهن.

الدراسة النظرية

Theoretical Study

تعريف تلوث المياه:[66]

هو أي تعديل كيميائي أو فيزيائي أو حيوي يطرأ على المياه ويؤثر بشكل ضار على الكائنات الحيّة أو يجعل المياه غير صالحة للاستعمال.

أنواع تلوث المياه:[66]

1- التلوث الحراري: سببه الأساسي هو محطات توليد الطَّاقة الكهربائية و المصانع التي تحتاج إلى التبريد، و يتجلى تأثير ارتفاع درجة الحرارة على النّظام البيئي من خلال:

- التأثير في الخواص الطبيعية للمياه.
- التأثير في التوازن الحيوي للمياه.

2- التَّلوث بالنّفط ومشتقاته : وهو من الملوثات التي ظهرت حديثاً، ومن أسبابه: حوادث الناقلات البحرية، انفجار آبار النفط، تسرب النفط من الآبار الساحلية، التنقيب في البحار، النفايات و مخلفات السفن التي تلقى في البحر بعد غسيل حاويات النفط، مصافي النفط و مخلفاتها الساحلية.

3- التلوث الصّناعي ومخلفاته: يعتبر التلوث بمخلفات المصانع من أهم المشاكل المقلقة التي تواجه الإنسان و ذلك بسبب:

أ- كثرة العناصر و المركبات التي تخلفها المصانع.

ب- لدى بعض هذه العناصر و المركبات القدرة على الانحلال في المياه.

ج- أغلب هذه العناصر و المركبات لها القدرة على التَّراكم في أنسجة الكائنات الحية مما يؤدي إلى تلف تلك الأنسجة تشريحياً و وظيفياً و من ثم موت الكائن.

ومن أخطر هذه الملوثات:

- المعادن الثَّقيلة (الرَّصاص والكادميوم والزئبق).

- المنظفات: تكمن خطورتها باحتواءها على مركبات غير قابلة للتفكك الحيوي.

4- التَّلوث بالمواد المشعة: تعتبر من أخطر أنواع الملوثات، وتصل المواد المشعة إلى المياه نتيجة التَّجارب الذَّرية و المفاعلات و المحطات الذَّرية و كذلك من دفن النفايات الذرية.

5- التّلوث الزِّراعي: يقسم إلى:

أ- التّلوث بالمبيدات: مع أنَّ احتمال وصول المبيدات الحشرية إلى الإنسان عن طريق الغذاء و الخضار أكثر احتمالاً منه عن طريق المياه، إلا أنَّ استعمال الفلاحين الجّائر لهذه المبيدات أدى إلى انحلال جزء منها في المياه وارتشاحها إلى المياه الجّوفية.

ب- المخصبات الزّراعية: تكمن خطورة المخصبات الزّراعية من أنَّ الكمّيات الزّائدة تنتقل إلى المسطحات المائية وقد تصل إلى المياه الجوفية.

ومن المخصبات الزراعية:

- مركبات الفسفور :التي تعتبر من المركبات السامة للإنسان و الحيوان.

- مركبات النترات :التي تسبب اضطراب النظام البيولوجي، كما أنّ خطورتها الأكبر تأتي من تحولها إلى نتريت.

سنركز في هذا البحث على تطوير طريقة سريعة لكشف تلوث المياه بكلٍ من الرَّصاص والنِّتريت.

ملوثات المياه التي تمَّ تطوير طريقة سريعة لكشفها في هذا البحث :

أولاً: الرَّصاص

ثانياً: النّتريت

أولاً: الرَّصاص

الوصف والخصائص الفيزيائية والكيميائية:[38،62]

الاسم باللغة اللاتينية: Plumbum .

الاسم باللغة الإنكليزية: Lead .

الرمز الكيميائي: Pb .

وهو من العناصر المعدنية الثَّقيلة، لونه رمادي يميل إلى الزرقة.

يأتي في المجموعة الرَّئيسية الرَّابعة من الجَّدول الدَّوري.

الوزن الذَّري Atomic weight 207.19 g

العدد الذَّري Atomic number 82

درجة الانصهار Melting point 327.5 °C

درجة الغليان: Boiling point 1749 °C

الكثافة: $11.35\ g.cm^{-3}$ عند الدرجة 20 °C Density

يقاوم الرَّصاص التَّآكل بفعل الرُّطوبة أو المواد الكيميائية ويتميز بلدونته وقابليته للطَّرق.

يتواجد الرَّصاص في الطّبيعة كمركب كبريتيد الرَّصاص PbS (galena)،[1] الذي يعد من أقدم الفلزات المكتشفة و المستخدمة عبر التَّاريخ، وذلك نظراً لكونه مطاوعاً سهل السبك، وذو درجة انصهار منخفضة نسبياً.



الشكل (1) فلز الرَّصاص

مصادر التلوث بالرَّصاص:

1- مصادر طبيعية:[1,10] ينطلق الرَّصاص إلى الوسط المحيط من تجوية الصخور والبراكين وحرائق الغابات، والعواصف الغبارية، ولكن لا تؤدي هذه العمليات كافة

إلى زيادة تركيز الرَّصاص إلى المستويات الضارة في أي من مكونات النِّظام البيئي.

2- مصادر صناعية: إنّ الفعاليات البشرية هي التي أدت لازدياد كمية الرَّصاص في البيئة بحوالي1000 مرة خلال القرون الثلاثة الأخيرة، من خلال:

أ- استعمال مركبات الرَّصاص العضوية كإضافات إلى بنــزين السَّــيارات :فقــد استعملت خلال فترة طويلة من الزّمن مركبات تترا ميتيل وتترا إيتيــل الرَّصـــاص كإضافات إلى بنزين السّيارت في كثير من دول العالم (بُدء بوقف إضافة الرَّصـــاص إلى البنزين في سورية في عام 2000)، كما يستعمل أكثر من 40 % مــن الإنتــاج العالمي من الرَّصاص في صناعة البطاريات.

ب- مصادر مهنية: تتميز كثيرٌ من مركبات الرَّصاص بأهمية في صناعة بعــض الدّهانات والأصباغ، حيث تستخدم في طلاء القناطر والجســور والأبنيــة الحديديــة بهدف منع التآكل. كما تستخدم مركبات الرَّصاص في المواد المتفجــرة والمبيــدات الحشرية، وفي صـــناعة الخــزف والزُّجــاج وبعــض المنتجــات المطاطيــة .(1)
ونظراً لكون الرَّصاص من العناصر الثَّقيلة غير المشعة فإنه يستخدم لكبح الإشعاعات النوويـــة فتســـتخدم صـــفائح الرَّصــــاص السّـــميكة كعـــازل للإشـــعاعات .(1)
كما يستعمل أيضاً في اللحام الجانبي لعلب حفظ المواد الغذائية، وفي صناعة الذخيرة، وفي صناعة المعالجات الحاسوبية وحتى في صناعة بعض مستحضرات التّجميــل .

انتشار الرَّصاص في البيئة:[10]

يكون تركيز الرَّصاص في التّرب الملوثة في الطّبقة السّطحية من التّربة (0-5 سم) أعلى منه في الطبقات العميقة، وبخاصةً في ترب جوانب الطرق والمدن والمناطق الصناعية وذلك بسبب ادمصاصه على حبيبات التربة وبخاصة الترب الغضارية، وبسبب ارتباطه بالمادة العضوية، التي توجد أساساً في الطبقة السطحية للتربة. ويصل التلوث بالرَّصاص إلى مياه الأنهار والبحيرات والجداول سواء عن طريق الرمي العشوائي للمخلفات في المياه أو عن طريق جرفها بمياه الأمطار، ويزداد انحلال الرَّصاص بالمياه عندما تكون المياه حامضية .

القيم الطبيعية للرّصاص في المياه:

يتراوح تركيز الرَّصاص الطّبيعي في مياه الأنهار الطبيعية بين 0.1 و 10 مكغ/ل، كما يتراوح في المياه السطحية للمحيطات بين 0.01 و 0.03 مكغ/ل، أما في مياه المحيطات العميقة فيتراوح بين 0.001 و 0.004 مكغ/ل، أما في مياه الشرب فيتراوح بين 2 و 15 ميكروغرام/ليتر.[1]

وتنص المواصفة السورية لمياه الشرب على أن التركيز المسموح به من الرَّصاص في مياه الشرب يجب ألا يزيد عن 0.01 مغ/ليتر(10 ميكروغرام/ليتر).[67]

حركية الرَّصاص في العضوية :

يمتص الرَّصاص عن طريق الجهاز الهضمي في الأمعاء الدقيقة وتؤثر الحالة الفيزيولوجية للشّخص المتعرض له على معدل الامتصاص حيث يمتص 40-50% من الجرعة عند الأطفال، بينما يمتص 3-7%عند البالغين وينتقل عن طريق الدم ليصل إلى العظام بشكل رئيسي، أو إلى الكبد أوالكلى والأنسجة الرخوة.

يسلك الرَّصاص سلوك الكالسيوم بشكل تنافسي، فبمجرد دخول الرَّصاص إلى الجسم يتم تمثله بنفس طريقة الكالسيوم، ولأن الأطفال والسيدات الحوامل يمتصون كمية كبيرة من الكالسيوم بسبب احتياجاتهم الإضافية، فإنهم يمتصون أيضاً الرَّصاص بكمية أكبر من غيرهم، كما أن الأشخاص المصابين بنقص في الكالسيوم يصبحون أكثر عرضة للإصابة بتسمم الرَّصاص.

يستقلب الرَّصاص في الكبد ويطرح عن طريق البراز والبول واللعاب والشعر والأظافر كما ينتقل عن طريق الأم إلى الجنين، ويمر عبر حليب الأم إلى الطفل الرضيع.

سمية الرَّصاص **Toxicity**:

يمكن أن يكون التسمم بالرَّصاص:

- تسمم حاد Acute Poisoning.

- تسمم مزمن Chronic Poisoning.

لكن التسمم المزمن هو الأكثر شيوعاً، فالرَّصاص سُمٌ تراكمي يخزن في الجّسم عند التَّعرض له حتى بتراكيز منخفضة جداً إذا استمر التّعرض لفترات طويلة، ومما يزيد من خطورة التسمم بالرَّصاص أن الآثار السمية تستمر حتى بعد التوقف عن التعرض له.[1]

التأثير في الجهاز القلبي الوعائي:

إنَّ التعرض المزمن للرّصاص يؤدي إلى ارتفاع ضغط الدم بعدة آليات : [53،54]

1-يثبط الرَّصاص أنزيم الــ nitric oxide synthase وبالتالي ينقص إنتاج الــnitric oxide الذي يلعب دوراً هاماً في تنظيم ضغط الدم سواء عن طريق التأثير على المقاومة الوعائية المحيطية أو بفعله المحرض لعمل الجملة نظيرة الودية مركزياً

2- يؤدي لزيادة الفعالية الودية ويرفع تركيز النورإيبينفرين.

3- يزيد فعالية جملة الرنين –أنجيوتنسين-ألدوستيرون حيث يرفع تركيز كل من أنزيم الرّنين، والخميرة المحولة للإنجيوتنسين (أنزيم الرنين يحول الأنجيوتنسينوجين إلى الأنجيوتنسين 1 الذي يتحول بدوره إلى الأنجيوتنسين2 وذلك بوجود الخميرة المحولة للأنجيوتنسين، ويعتبر الأنجيوتنسين 2 من أقوى المقبضات الوعائية)، كما أنه يحرض على إفراز الألدوستيرون الذي يؤدي إلى زيادة عود امتصاص الصوديوم من الأنابيب الكلوية وبالتالي زيادة حجم الدم وزيادة في إرتفاع ضغط الدم.

4- يحفز عمليات الأكسدة الدّاخلية و ينشط تشكل الجذور الحرة.[16]

التأثير في مكونات الدم:

يسبب الرَّصاص فقر دم بعدة آليات أهمها:[1،17]

- يشكل أربطة تساندية مع الزمر السلفهيدريلية للبرفرينات وأنزيماتها، مما يؤدي لانخفاض نشاط هذه الأنزيمات بشكل موافق لارتفاع تركيز الرَّصاص في الدم وبالتالي انخفاض خضاب الدم وظهور مستويات مرتفعة لركازات الأنزيمات.

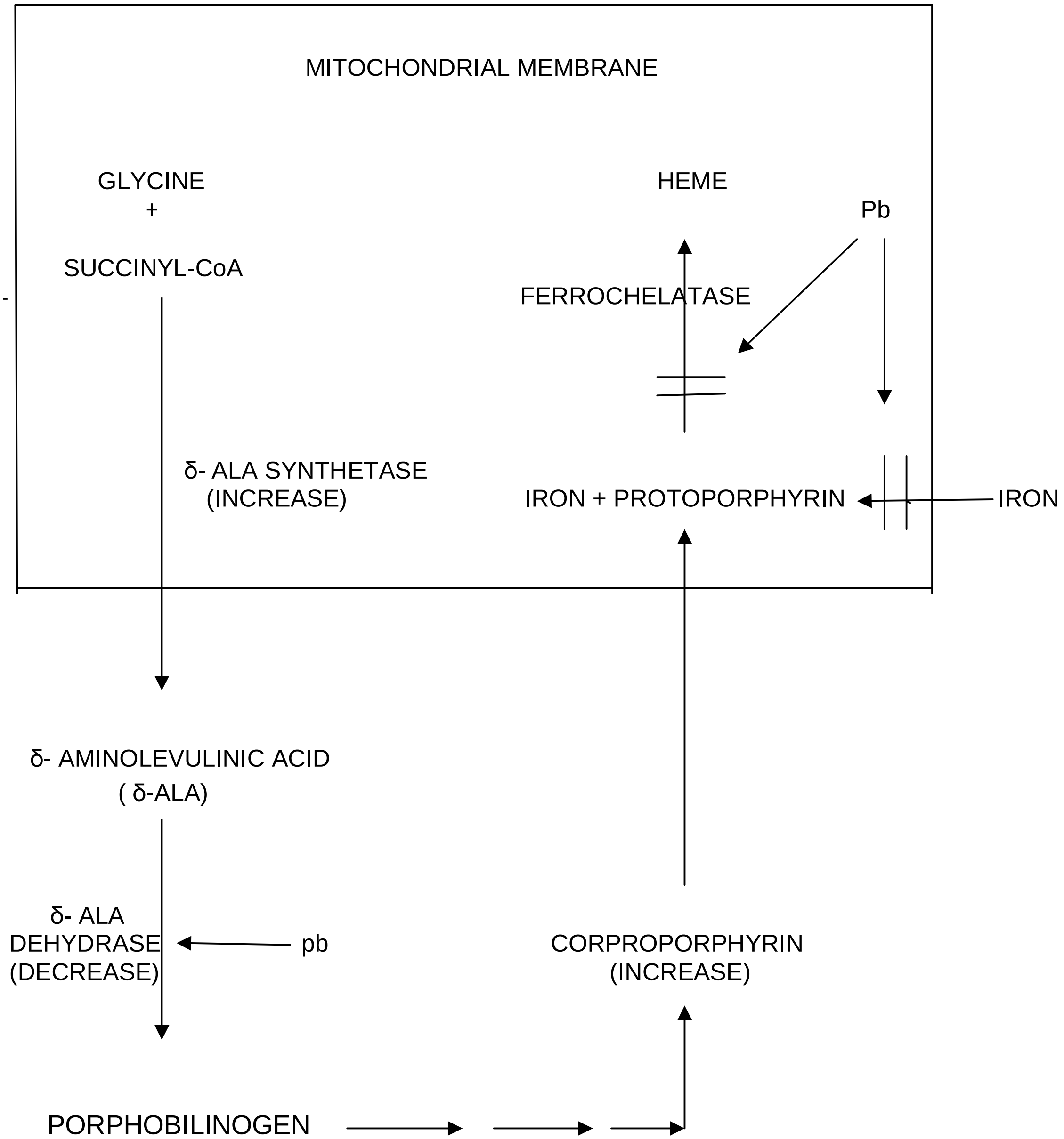
- ينقص الرَّصاص إنتاج هرمون الـــ Erythropoietin في الكلية الضروري لنضج وتمايز كريات الدم الحمراء.

مراحل تشكل خضاب الدّم:

يبدأ اصطناع الخضاب في متقدرات الأرومة الحمراء والشبكيات، حيث يتحد glycin مع الـــ Succinyl co enzyme A لتشكيل الطليعة الأولى للخضاب، ألا وهي الـــ δ-Aminolevulinic acid (δ-ALA).

ثم تحدث المرحلة التالية في العصارة الخلوية للأرومات الحمر والشبكيات، حيث تتحد جزيئتان من الـــ δ-Aminolevulinic acid مع نزع جزيئة ماء بتوسط أنزيم الـــ δ-Aminolevulinic acid dehydrase لتشكيل الطليعة الثانية وهي مركـــب وحيد البيرول يعرف باسم porphobilinogen (PBG) تتماثر في مرحلة لاحقة أربع جزيئات منه فيتشكل مركب رباعي البيرول يتحول فيما بعد إلى البرفرين الذي يتحد مع الحديد بفعل أنزيم الـــFerrochelatase لتشكيل الخضاب.

Effects of Lead on Heme Biosynthesis



الشّكل (2):تأثير الرَّصاص على تشكل خضاب الدّم

التأثير في الجهاز البولي:[17،1]

إن الإصابة بالقصور الكلوي نتيجة التّعرض المزمن للرّصاص هو أمر قليل الحدوث لأنه يتطلب جرعة كبيرة، لكن التغيرات المرضية الشائعة التي تصيب الكلية نتيجة التسمم الرَّصاصي كثيرة أهمها:

اعتلال الأنابيب الكلوية Tubular nephropathy

تصلب النبيبات Nephroseclerosis

التليف الخلالي المنتشر Interstatial fibrosis

ما يؤدي لخلل وظيفي ينشأ عنه :

بيلة سكرية.

بيلة أنزيمية عندما يتجاوز تركيز الرَّصاص بالدم 10مغ/دسل.

بيلة بروتينية عندما يتجاوز تركيز الرَّصاص بالدم 30 مغ/دسل.

-كما أنّه يزيد فعالية جملة الرنين –أنجيوتنسين-ألدوستيرون.

-و يتداخل مع البروتينات الرابطة للكالسيوم مما يؤدي لزيادة إطراح الكالسيوم.

-كما يسبب ضعف الإنتاج الكلوي لـــ (1، 25 ثنائي هيدروكسي فيتامين د3) الذي يعمل كمنظم للإتزان البدني للكالسيوم والفوسفات، مما يسبب حدوث ترقق العظام.[22]

التأثير في الجملة العصبية :

آلية التأثير في الجمّلة العصبية:[35،39]

1 - التأثيرعلى استتباب شوارد الكالسيوم يؤدي لتثبيط تحرر الــ (Acetyl cholin).

2- بسبب فعله المقلد للكالسيوم يؤدي لتفعيل أنزيم البروتين كيناز الذي ينقل مجموعة الفوسفات من جزيئة الــATP إلى الحموض الأمينية (serine - threonine).

3- يثبط تشكل وتحرر الــ (dopamine).

4 - ارتفاع (ALA) يؤدي لتثبيط تحرر γ-aminobutyric acid (GABA).

يتظاهر التعرض المزمن للرصاص في بعض الأحيان بالهياج و الصداع و الأرق و الهلوسة، وحدوث تشنجات واختلاجات و اضطرابات سلوكية، كما يسبب ضعف في القدرات الإدراكية، حيث يمكن أن يحدث التخلف العقلي عند الأطفال عند التعرض لجرعات صغيرة منه خلال فترات طويلة.[29،37،41،56]

كما أنّه من الممكن أن يحدث اعتلال عصبي حركي على شكل سقوط بمفصلي الرسغ والكاحل.[22،1]

وفي حالات نادرة يمكن أن يحدث اعتلال الدماغ lead encephalopathy عندما يصل تركيز الرَّصاص لمستويات عالية 460 مغ/دسل تسمح بعبوره الحاجز الدموي الدماغي.[13،1]

التأثير في القدرة الإنجابية:

تسبب التراكيز المرتفعة من الرَّصاص الإجهاض عند المرأة الحامل، أما بتراكيز منخفضة فإنه يسبب نقص وزن الأجنة و ضعف نموهم.[10،18]

كما ينتج عن التّعرض لتراكيز مرتفعة لفترات طويلة انخفاض عدد النِّطاف و ضعف حركتها عند الرِّجال.[17،1]

التأثير المؤهب لحدوث السّرطان:[17،1]

يحرض الرَّصاص إنتاج جذور الأوكسجين الحرة (Reactive oxygen spieces)

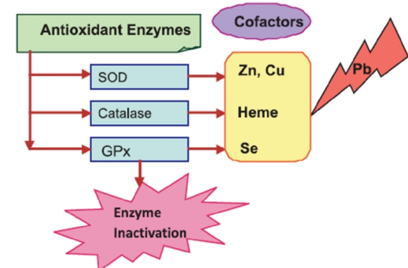
مما يؤدي لتخرب الـــDNA عن طريق أكسدته وبالتالي توليد الطَّفرات التي تؤدي

بدورها إلى نمو الخلايا بشكل لا يمكن السيطرة عليه.[16]

كماينقص فعالية الأنزيمات مضادات الأكسدة وذلك باتحاده مع مجموعات السلفهيدريل

أهم هذه الأنزيمات :

- superoxide dismutase (SOD)
- catalase
- glutathione peroxidase (GPx)
- glucose 6-phosphate dehydrogenase (G6PD)



الشكل(3):تأثير الرَّصاص على الأنزيمات.

كما يؤثر على عملية الاستموات Apoptosis، حيث يضعف من تأثير الجين الكابح للورم (Tumor suppressor gene P_{53}).[60]

التأثير في الجهاز الهضمي:[10،1]

من أعراض التسمم المزمن بالرَّصاص في الجهاز الهضمي تشكل خطوط زرقاء في حواف اللثّة عند التقائها بالأسنان وخاصة إذا لم تكن هناك عناية بتنظيف الفم والأسنان أو عند وجود تجاويف بالأسنان وتنشأ هذه الخطوط الزرقاء نتيجة تفاعل غاز كبريت الهيدروجين الناتج من تحلل فضلات الطعام بفعل الجراثيم في الفم مع مركبات الرَّصاص المفروزة في اللعاب وتَكوّن كبريت الرَّصاص الذي يترسب عنداتصال اللّثة بالأسنان.

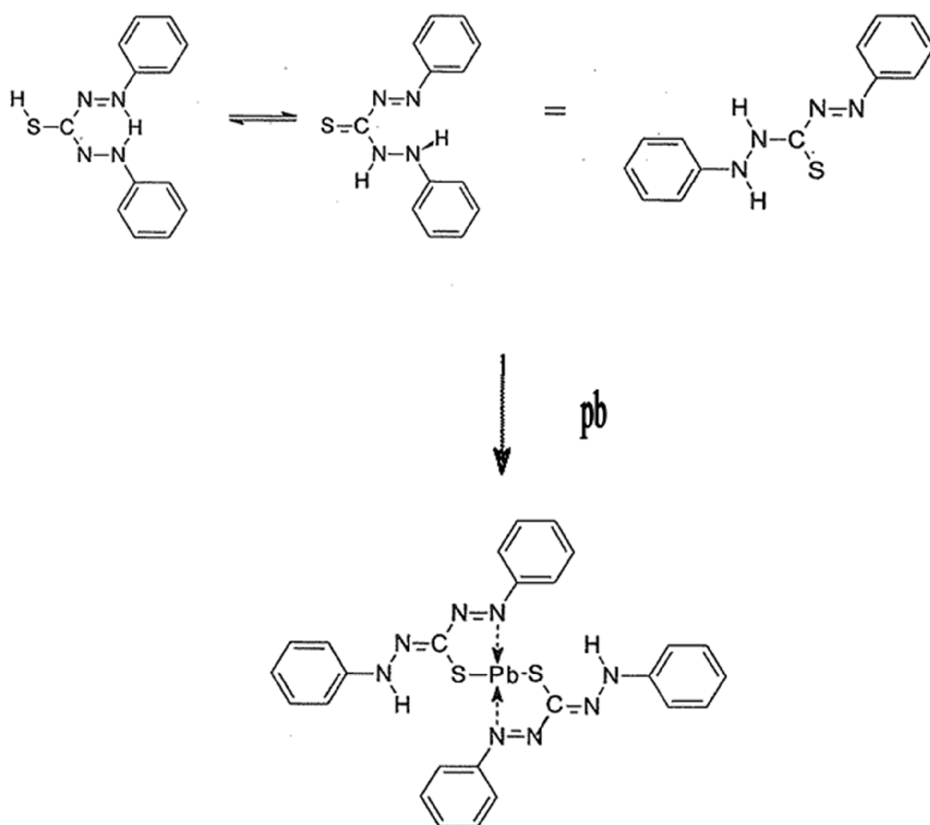
ويصحب التسمم المزمن بالرَّصاص وجود مغص وآلام تشنجية بالبطن تعرف باسم مغص الرَّصاص (Lead colic) كما يحدث إمساك شديد في هذه الحالة.

بعض طرق معايرة الرَّصاص:

أولاً- طرق لونية تعتمد على تشكيل معقدات عضوية معدنية:

<u>معايرة الرَّصاص لونياً باستخدام كاشف الـ 1, 5-Diphenylthiocarbazone</u>:

يشكل الرَّصاص مع الـ 1, 5Diphenylthiocarbazone (Dithizone) في وسط قلوي[15] معقد عضوي معدني من ديتيزونات الرَّصاص ذو اللون الأحمر الوردي المنحل بالكلوروفورم والذي يسمح بإجراء معايرة لونية كميّة.[6،24،42،14]



الشكل(4): تشكّل معقد ديتيزونات الرَّصاص

ملاحظة:

دّي فنيل تيو كاربازون 1, 5-Diphenylthiocarbazone (Dithizone):

مسحوق ناعم لونه أسود مزرق، لاينحل بالماء، ينحل بشكل جزئي بالكحول، ينحل بشكل كامل بالمحلات العضوية (الكلوروفورم).

لون المحلول الكلوروفورمي للديتيزون بحالته النقية أخضر، يشكل مع الكثير من المعادن معقدات عضوية معدنية مميزة لكل معدن بعد ضبط الشروط الخاصة به، فيعطي:[55]

اللّون الرّمادي بوجود عدة معادن مجتمعة.

اللون البني بوجود النحاس.

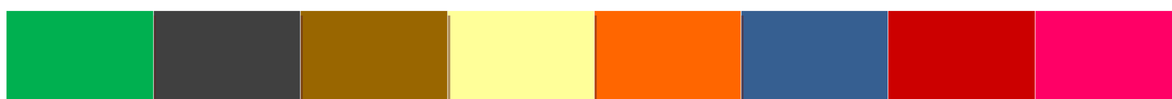
اللون الأصفر بوجود الذهب.

اللون البرتقالي بوجود الزئبق.

اللون الأزرق بوجود الزرنيخ.

اللون الأحمر بوجود الزنك .

اللون الأحمر الوردي بوجود الرَّصاص.

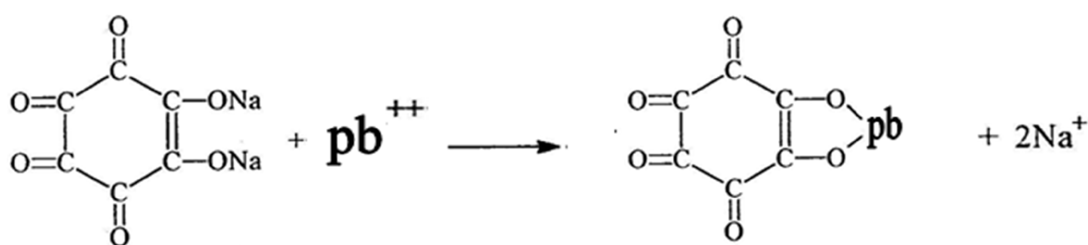


No metals combination CU Au Hg As Zn pb

الشكل(5) :ألوان معقدات المعادن مع الدّيتيزون

معايرة الرَّصاص لونياً باستخدام كاشف الـــ Sodium rhodizonate :

يشكل الرَّصاص مع الـــ Sodium rhodizonate في وسط مائي pH=2.8 معقد ذو لون أحمر بنفسجي يسمح بإجراء معايرة لونيّة كميّة.[12،23،46،43،33]



الشّكل(6): معقد روديزونات الرَّصاص

ملاحظة:

روديزونات الصوديوم بلورات ناعمة لونها أخضر زيتي غامق، تنحل بسهولة بالمياه، لكنَّ محاليلها المائية غير ثابتة بدرجة(20°C) لأكثر من 24 ساعة، لذلك تُحفظ في البراد بدرجة (4 °C)، كما أنَّ إضافة بعض المحلات العضوية تزيد من ثبات محلول الروديزونات (مثل إضافة 2% إيتانول أو ميتانول)[47،45،57]

معايرة الرَّصاص لونياً بمقياس المعقدّات Complexometric Titration:[14]

يشكل الرصاص مع مركب الإيتلن ثنائي الأمين رباعي حمض الخل (EDTA) معقداً يسمح بإجراء معايرة مباشرة باستخدام مشعر أسود الإيريوكروم الدي يشكل مع الرصاص معقد ذو لون أحمر بنفسجي عند درجة pH قريبة من 10 وعند إضافة الـــ EDTA فإن هذا الأخير سينتزع الرَّصاص ليشكل معه معقد أقوى من السابق، ويحرر أسود الإيريوكروم ذو اللّون الأزرق.

ثانياً - معايرة الرَّصاص بطريقة التحليل الإستقطابي:[65]

البولاروغراف :هو طريقة تحليل كهركيميائية، يعتمد على قياس شدة التَّيِّار الناتج عن التفاعل الكهركيميائي بالنَّسبة للكمون المطبق خلال مراحل التحليل، وتسمى المنحنيات الناتجة عن التَّحليل بالمنحنيات الفولت أمبيرو متري.

يدل ارتفاع القمم الناتجة على التركيز حسب قانون Fick، الرّابط بين شدة التّيار I_P و التّركيز C ، أما K فهي ثابتة تتعلق بالمادة المدروسة.

$$I_P=K.C$$

بينما يدل مسقط القمة على كمون نصف الموجة (دليل نوعي للمادة).

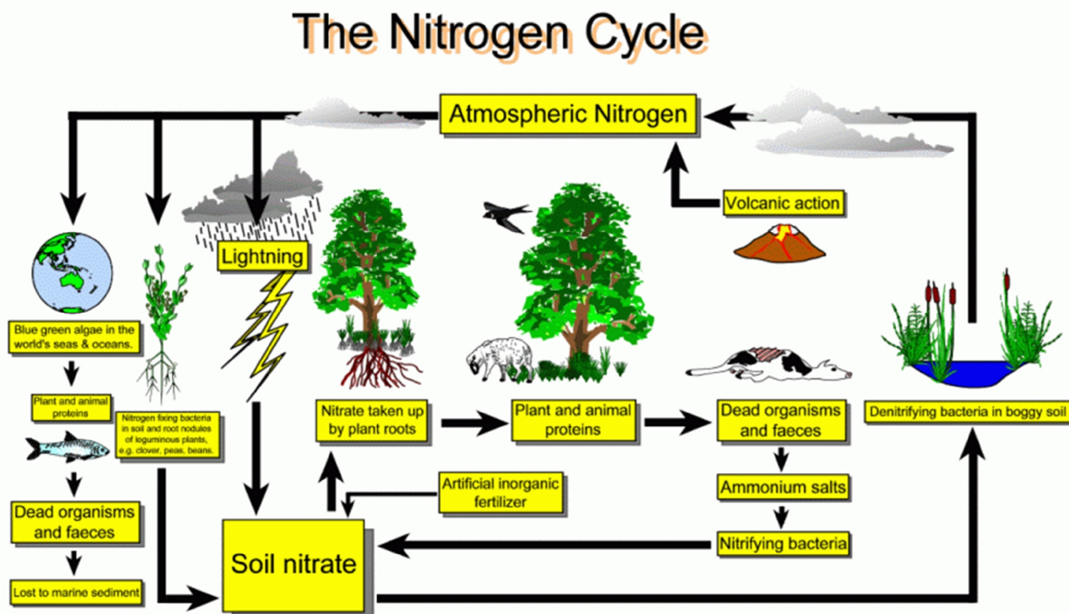
ثالثاً- معايرة الرَّصاص باستخدام مقياس الطّيف الضّوئي بالامتصاص الذري:

يعتمد مبدأ مقياس الطِّيف الضَّوئيّ بالامتصاص الذّري على قانون كيرشوف الذي ينص على أنَّ الذرَّة تستطيع امتصاص الأشعَّة الصّادرة عن ذرّات من النوع ذاته، حيث تقوم الذّرات غير المتهيجة والموجودة على حالتها الأصلية بامتصاص الإشعاعات النّاتجة من تهيج الذّرات أو أشعة الطّنين النّاتجة من المصباح المهبطي.[14،65]

ثانياً: النِّترّيت

دورة الآزوت في الطّبيعة:

تلعب الطبيعة دوراً هاماً في الحفاظ على ثبات توازن مكوناتها والحيلولة دون زيادة أحدهاعلى حساب الآخر،[51] بوساطة نظام متناسق من الدورات ومن بينها دورة الآزوت، حيث تتفكك المخلفات والبقايا العضوية الآزوتية معطية الأمونيا، التي تتأكسد بعدها إلى نتريت ومن ثم إلى نترات، وذلك بفعل نوع من الجراثيم الهوائية بعملية النترجة(Nitrification)[7،40] والنترات الناتجة إما أن تستهلك من قبل النبات كسماد، أو ترجع بوساطة نوع من الجراثيم اللاهوائية بعملية(Denitrification) إلى غاز الآزوت الذي ينطلق إلى الجو.[4]



الشكل (7): دورة الآزوت في الطّبيعة

مصادر التّلوث بالنّتريت:

- الاستخدام الجائر للأسمدة الآزوتية: يلجأ الكثير من الفلاحين لتزويد التّربة بكميات كبيرة وفائضة من الأسمدة الآزوتية لزيادة المحاصيل لأعلى مردود ممكن، إلا أنّ هذه الأسمدة لا تبقى مكبلة في التّربة بل تتحرك مع المياه المرتشحة إلى طبقات التربة العميقة، وكذلك مع مياه الأنهار المارة من هذه الترب وبالتالي تلوث المياه السطحية والجوفية.

- تلوث المياه بالمخلفات العضوية المنزلية: يتم في بعض المناطق رمي مخلفات الصّرف الصحي في الأنهار والمسطحات المائية علاوة على التّسرب الذي يحدث أحياناً من مجاري الصّرف الصّحي باتجاه المياه الجّوفية.

- تلوث المياه بالمخلفات العضوية الناتجة عن المراعي: لقد تبين أنّ المراعي تنتج كميات كبيرة من البقايا العضوية الآزوتية التي تتركز في الأماكن التي يتجمع فيها عدد كبير من الحيوانات، وإنّ إطراح هذه البقايا قد لا يشكل مشكلة كبيرة إذا ما استخدمت كأسمدة للأراضي، ولكن وجد غالباً أنَّ الأراضي الصالحة للرعي غير صالحة للزراعة مما يجعل المشكلة قائمة ويهدد المياه الجّوفية.

- الاستخدامات الصّناعية : شاع استخدام المركبات النّترية في الصّناعة حديثاً وذلك باستخدامها كمواد حافظة في بعض الصّناعات الغذّائية، وبشكل خاص في صناعة اللّحوم المعلبة، كما تستخدم على نطاق واسع في صناعة الأسمدة، وبالتّالي ممكن وصولها إلى المصادر المائية عن طريق التّخلص من النّفايات الصّناعية.

- انبعاث أكاسيد الآزوت من المصانع والسّيارات التي تعود وتسقط مع مياه الأمطار.

حركية النِّتريت في العضوية :

يمتص80% من النِّتريت عند مرورها في المعدة و القسم الأعلى من الأمعاء الدقيقة، وعندما تصل إلى جهاز الدوران فإنها تؤكسد شـــاردة الحديـــدي فـــي الهيموغلـــوبين Hemoglobin محولـــةً إياهـــا إلـــى شـــاردة حديـــد و يتشـــكل الميتموغلـــوبين Methemoglobin.[11،3]

تطرح مركبات النّتريت بشكل رئيسي عن طريق البول أما مـــايطرح عـــن طريـــق اللّعاب والصفراء فهي كميات صغيرة جداً .

تمر عبر المشيمة إلى الجنين وتسبب حدوث ميتموغلوبينيميا عند الجنين.[11]

تتحد في السبيل الهضمي مـــع بعـــض الأغذيـــة كالأمينـــات والأميـــدات وتشـــكل النتروزامينات.[63،30]

سمية النِّتريت Toxicity:

تُقسم الآثار السمية للمركبات النترية إلى قسمين:

- سمية حادة Acute Poisoning.

- سمية مزمنة:Chronic Poisoning.

<u>السمية الحادة:</u> تظهر نتيجة التعرض لكميات كبيرة نسبياً ودفعة واحدة.

إن وصول النِّتريت إلى الدم يؤدي إلى تحويّل الشـــكل العـــادي لهيموغلـــوبين الـــدم Hemoglobin الذي يحمل الأكسجين إلى باقي أنحاء الجسم إلـــى الميثيموغلـــوبين

الغير قادر علـــى حمـــل الأكســـجين وتســـمى هـــذه الحالـــة Methemoglobin الميتموغلوبينميا Methamoglobinemia أي خضاب الدم المبدل، ويكون الأطفـــال والرضع خاصة أكثر عرضة للإصابة بالميتموغلوبينيميا من البالغين، حيث تتظـــاهر هذه الحالة بازرقاق الطفل وفي الحالات الشديدة قد يحدث ضرر في الدّماغ أو الموت بسبب نقص الأكسجين.[11،25،28،34،48]

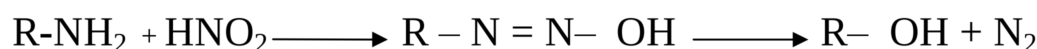
السّمية المزمنة:

تنتج السمية المزمنة من التعرض الطويل الأمد للنّتريت وتتجلى هذه السمية بما يلي:

1- التأثير المؤهب لحدوث السّرطان Carcinogenicity: [19،2]

يعزى هدا التأثير لتشكل مركبات N-نتروزامين المعروفة بقدرتها المسرطنة، والتـــي تنتج عـــن تفاعـــل شـــاردة النّتريـــت مـــع الأمينـــات الداخلـــة للجســـم البشـــري. ويعد تفاعل شاردة النِّتريت مع الأمينات الثانوية الأكثر خطراً،[8] وذلك لتوقف التّفاعل عند تشكل المركبات النّتروزية، ولتوفر هذه الأمينات في الغذاء.

حيث تعطى الأمينات الأولية مع حمض الآزوتي HNO_2 مركبات هيدروكسي ألكيل ديازونيوم غير ثابتة تتفكك إلى الغول الموافق وغاز الآزوت

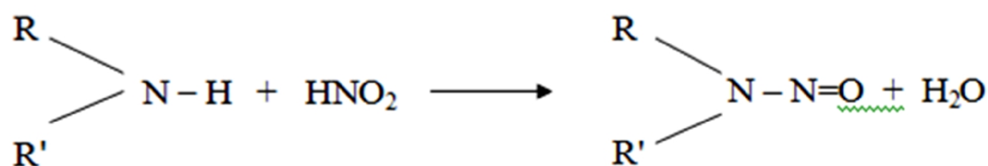


$$R\text{-}NH_2 + HNO_2 \longrightarrow R-N=N-OH \longrightarrow R-OH + N_2$$

أمين أولي　حمض الآزوتي　هيدروكسي ألكيل ديازونيوم　الغول الموافق　غاز الآزوت

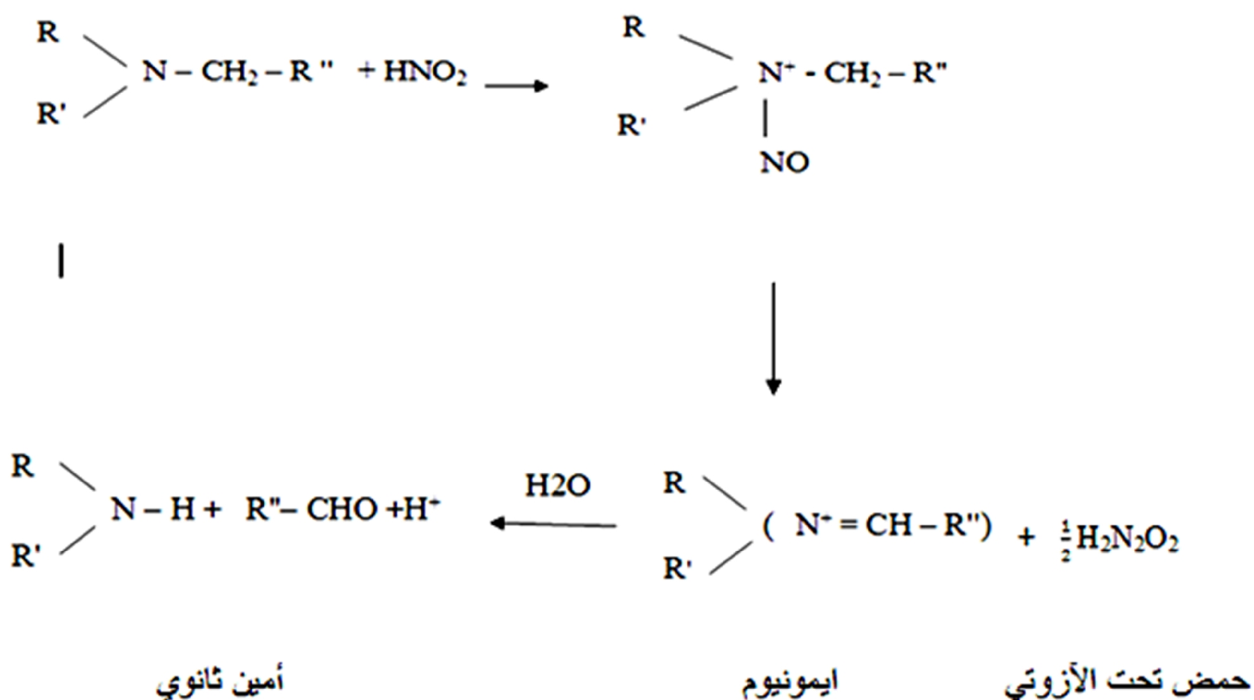
الشّكل (8): تفاعل الأمينات الأولية مع حمض الآزوتي

أما التفاعل مع الأمينات الثانوية فإنَّه يؤدي لتشكل مركبات النتروزامين المسرطنة:



الشّكل(9):تشكل النتروزامين انطلاقاً من الأمينات الثّانوية

أما التفاعل مع الأمينات الثالثية فإنه يؤدي لتشكيل أمين ثانوي يؤدي بـــدوره لتشـــكل النتروزامين.



الشّكل(10): تفاعل الأمينات الثالثية مع النِّتريت

2- التأثير المولد للطّفرات Mutagenicity :

تتحول شاردة النِّتريت في الوسط الحمضي للمعدة إلى حمض الآزوتي HNO2 وهذا الحمض يعتبر عاملاً فعالاً جداً في نزع الأمينات حيث ينتزع الأمينات من نكليوتيدات الحمض الريبي النـــووي DNA) Deoxyribonucleic acid) وبالتـــالي يســـبب حدوث الطّفرات.(64،59)

بعض طرق معايرة النِّتريت:

أولاً- الطرق اللّونية المستخدمة لمعايرة شاردة النِّتريت:

أ- الطرق المعتمدة على تفاعل الديأزة:(63،64)

تعتمد هذه الطرق علـــى اتحـــاد شـــاردة النِّتريـــت مـــع الأمينـــات العطريـــة فـــي وسط حمضي لتشكيل ملح الدي آزونيوم، الذي يتحد بمرحلة لاحقة مع أمين عطـــري آخر أو فينول لتشكيل مركب أو مشتق آزوئي ملون تُحدّد شـــدة كثافتـــه الضـــوئية بمقياس الطّيف الضوئي بطول موجة معين.

وتختلف الطرق المعتمدة على تفاعل الديأزة باختلاف الأمـــين العطـــري المســـتخدم بالمرحلة الأولى أو باختلاف الأمين العطري أو الفينول المستخدم في المرحلة الثانية وهي:

1. طريقة استخدام حمـــض الســـلفانيلي+مركب N نفتيـــل إيتيلـــين دي أمـــين دي هيدروكلوريد (NED).
2. طريقة استخدام حمض السلفانيلي +الفينول (طريقة زامبيلي).

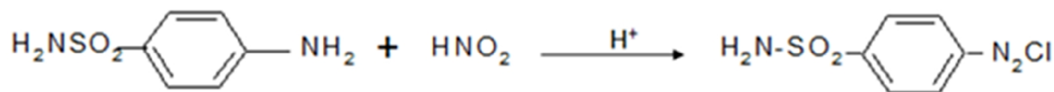
3. طريقة استخدام حمض السلفانيلي +الألفانفتول.

4. طريقة استخدام السلفانيلادميد+ N نفتيل إيتلين دي أمين دي هيدروكلوريد.

وُجِدَ أنَّ طريقة السّلفانيلاميد + (NED) هي أكثرها حساسية حيث بلغت60 مكغ/ ليتر تليها طريقة زامبيلي 92 مكغ/ليتر، أما طريقة حمض السلفانيلي + (NED) فأتت في المرتبة الثالثة فحساسيتها 166 مكغ/ليتر، بينما أعطت طريقة حمض السلفانيلي مع الألفا نفتول حساسية قليلة بالمقارنة مع الطّرق السّابقة فقد بلغ أدنى تركيز يمكن معايرته بهذه الطّريقة 333 مكغ/ليتر .[64]

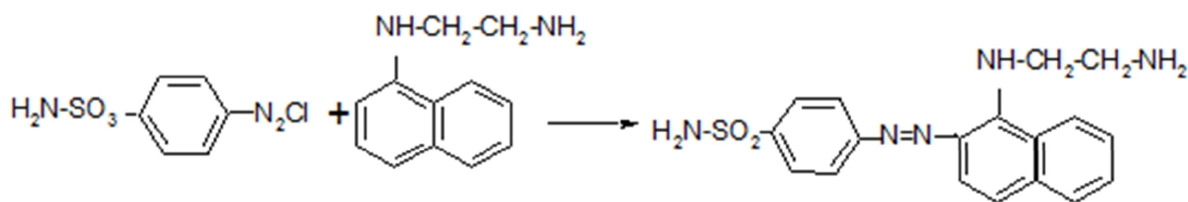
آلية تفاعل كشف النّتريت باستخدام السلفانيلاميد مع النفتيل إيتلن دي أمين:

المرحلة الأولى:



سلفانيلاميد حمض الآزوتي ملح ديازونيوم

المرحلة الثانية:



ملح ديازونيوم ن- نفتيل إيتيلين دي أمين مشتق آزوئي أحمر

الشكل(11): مراحل تفاعل كريس

ب -**<u>الطرق غير المعتمدة على تفاعل الديأزة:</u>**

- **طرق معتمدة على تشكل اللون:**

طريقة 4- هيدروكسي كومارين:[63]

تتحد شاردة النِّتريت مع 4 هيدروكسي كومارين مشكلة 3 نتروز 4-هيدروكسي كومارين ذو اللون المميز الذي يمكن تحديد كثافته الضوئية بمقياس الطيف الضوئي.

- **طرق معتمدة على تناقص اللون: وتضم:**[64]

§ **طريقة حمرة البيروغالول:**

تعتمد هذه الطريقة على تدخّل النِّتريت في تفاعل الأكسدة بين برومات البوتاسيوم و حمرة البيروغالول في وسط حمضي. حيث يحدث يتناقص اللون الأصفر الناتج عن التفاعل بوجود النّتريت مما يسمح بإجراء معايرة لونية باستخدام مقياس الطيف الضوئي بطول موجة 467 نم و يتناسب تناقص اللون مع تركيز شاردة النِّتريت في الوسط.

§ **طريقة 4 - نتروأنيلين:**

يعطى مركب 4- نتروأنيلين عند حله بحمض كلور المياه الممدد لوناً أصفر واضحاً وبوجود شوارد النِّتريت في الوسط سوف تتفاعل مع المركب الملون بشكل فوري معطياً مركباً غير ملون يعرف بشاردة 4-نتروفنيل دي آزو ويقاس تناقص اللون بمقياس الطيف الضوئي بطول موجة 412 نم.

§ طريقة الرّودامين G :

تعتمد هذه الطّريقة على تناقص لون الرودامين G في وسط من حمض الكبريت، عند وجود شاردة النّتريت في الوسط.

ثانياً - طريقة مقياس التألق(fluorescence method):[64]

تعتمد هذه الطريقة على قياس التألق الناتج من تشكيل معقد ناتج عن تفاعل النِّتريــت مع التيروزين في وسط قلوي وقياس شدة التألق الناتج بطول موجة 405 نــم. ويــتم التحريض بطول موجة 320 نم.

الدِّراسة العمليـة

Practical Study

تشمل الدّراسة العملية:

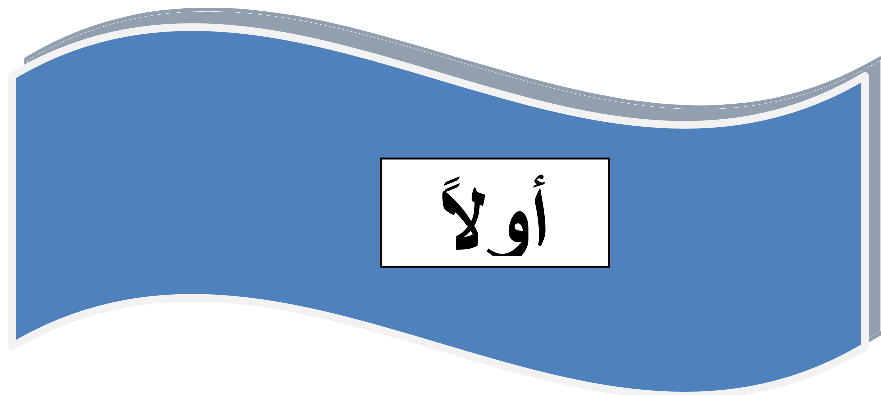
أولاً: تطوير طريقة للكشف السّريع عن تلوث المياه بالرَّصاص

ثانياً: تطوير طريقة للكشف السّريع عن تلوث المياه بالنِّتريت

ثالثاً: تطبيق هذه الطّرق ميدانياً لدراسة تلوث المياه بالرّصاص والنتريت

رابعاً: مناقشة النتائج

خامساً: مقترحات وتوصيات



تطوير طريقة للكشف السّريع عن تلوث المياه بالرّصاص

1- تطوير طريقة للكشف السّريع عن تلوث المياه بالرَّصاص بالاعتماد على التفاعل اللّوني مع كاشف الـــ **1, 5-Diphenylthiocarbazone** (طريقة العتائد).

2- مقارنة طريقة العتائد مع طريقة الامتصاص الذّري (طريقة آلية مرجعية).

3- تطوير طريقة للكشف السّريع عن تلوث المياه بالرَّصاص بالاعتماد على التّفاعل اللّوني مع كاشف الـــ **Sodium rhodizonate**.

1

تطوير طريقة للكشف السّريع عن تلوث المياه بالرَّصاص بالاعتماد على التّفاعل اللّوني مع الـــ 1, 5-Diphenylthiocarbazone (طريقة العتائد)

مبدأ الطّريقة:

تمَّ العمل على تطوير استخدام الـــ 5,1 -ثنائي فنيل تيو كاربازون (الدّيتيزون) لتصميم عتائد بسيطة ذات حساسيَّة مناسبة وتكلفة قليلة للكشف الكيفي نصف الكمي عن تلوث المياه بالرَّصاص ميدانياً وبالعين المجردة دون استخدام الأجهزة، حيث تتألف العتيدة من قنينة ذات غطاء يحتوي الكاشف بشكله الجَّاف، بينما تحتوي القنينة المحل ومركبات كيميائية متممة للتَّفاعل، بالإضافة لمحقن بلاستيكي لجمع وتحديد حجم العينة، إضافة لسلم لوني مجهز اعتماداً على محاليل معيارية. لإنجاز الاختبار يضغط الغطاء ليحرر الكاشف إلى القنينة ثمَّ تضاف عينة المياه وتُخض القنينة لمدة دقيقة واحدة مما يسمح بتشكيل معقد عضوي معدني مسبباً تغيراً لونياً قابلاً للكشف البصري. يُكشف عن وجود الرَّصاص في العينة و تحدّد كمّيته من خلال مقارنة اللّون الناتج مع سلم الألوان المرافق.

الأدوات والتجهيزات

- قناني زجاجية مصنوعة من البوروسيليكات، (شركة أوبري _ حلب _ سورية).

- أغطية مجهزة بحجرة ومكبس، مصنوعة من البولي بروبيلن (شركة ابن الهيثم _ حلب_سورية).

- محاقن بلاستيكية (SIR Medical).



الشَّكل(12) عتيدة الاختبار

المحاليل والكيميائيات:

- 5,1-ثنائي فنيل تيو كاربازون، شركة Merck.
- محلول نترات الرَّصاص 1000مغ/ليتر99.9%، شركة Merck.
- ماءات الأمونيوم ، شركة Panriac.
- سيانيد البوتاسيوم، شركة Merck.
- سيترات الأمونيوم، شركة Panriac.
- هيدروكسيلامين ، شركةMerck.
- أمونيوم كلورايد ، شركة Panriac.
- كلوروفورم، شركة Panriac.
- حبيبات هلامة السّيليس (مادة مجففة).

- محلول نترات الرَّصاص العياري1مغ/ليتر

حُضِّر اعتباراً من المحلول التجاري، وذلك بأخذ 0.1 مل باستخدام ممص دقيق إلى بالون سعة 100مل والتّمديد بالمياه المقطر حتى خطّ العيار.

- ماءات الأمونيوم5%، حُضِّر اعتباراً من المحلول التجاري، وذلك بأخذ 25 مل إلى بالون سعة 100مل والتّمديد بالمياه المقطر حتى خطّ العيار .

- حمض الآزوت 3%.

<u>تحضير العتيدة:</u>

استخدمت قناني زجاجية سعة 60 ميلي ليتر، مصنوعة من البوروسيليكات الخالي من الرَّصاص، غطاؤها بشكل حجرة (تتسع لـــ 0.3 غرام) مصنوعة من البولي بروبيلن الخالي من الرَّصاص، مزودة بمكبس يمكنّنا عند ضغطه من تحرير محتويات الحجرة إلى القنينة.

حُضِّر الكاشف بشكل يحفظ الحالة الجّافة للدّيتيزون (محاليل الديتيزون غير ثابتة، سريع التأكسد، يتخرب بتأثير الضّوء أو الرّطوبة) لذلك وُزِن 20 غ هيدروكسيلامين و 40 غ كلور الأمونيوم و60 غ سيترات الأمونيوم و 0.0050 غ ديتيزون، مزجت جيداً للحصول على مسحوق متجانس، ثمَّ وُضِعَ 0.15 غ من هذا المسحوق في الغطاء، إضافة لـــ10 حبيبات هلامة السّيليس، بينما وُضِعَ 0.1 غ سيانور البوتاسيوم و 2.5 مل كلوروفورم و 1 مل ماءات الأمونيوم في القنينة. .

دور المواد الكيميائية المضافة:

الهيدروكسيلامين: مضاد أكسدة.[44]

سيترات الأمونيوم: مادة حاجبة.[44]

سيانيد البوتاسيوم: مادة حاجبة.[44]

كلور الأمونيوم وماءات الأمونيوم: لتشكيل الوقاء.

كلوروفورم: محل للديتيزون.

هلامة السّيليس: مادة مجففة

لم يتم وضع سيانيد البوتاسيوم مع المسحوق الجاف في غطاء القنينة، لأنّ شاردة السّيانيد تتفاعل مع شاردة الأمونيوم (سيترات الأمونيوم –كلور الأمونيوم) لتشكل سيانيد الأمونيوم المتميع مما يسبب تخرب الديتيزون بالرّطوبة.

ملاحظة: البولي بروبيلين (المادة المكونة للغطاء) بلاستيك يبدي مقاومة جيّدة للكلوروفورم عند الدّرجة 20 سيسليسيوس.

<u>طريقة استخدام العتيدة:</u>

لإنجاز الاختبار يضغط مكبس الغطاء ليحرّر الكاشف إلى القنينة، فينحل الدّيتيزون في الكلوروفورم مشكلاً محلول الدّيتيزون الحرّ بتركيزّ2.5 مغ/ليتر ذو اللّون الأخضر، كما يتشكل وقاء أمونيوم – كلور الأمونيوم ذو درجة pH=9.7 الملائم لتشكيل معقد ديتيزونات الرَّصاص(يتشكل في وسط قلوي ذو درجة pH أكبر من 8.5)

عندها ينزع غطاء المكبس ويضاف باستخدام المحقن 50 ميلي ليتر من المياه المراد اختبارها، ثمَّ يعاد إغلاق القنينة و تُخَضّ لمدة دقيقة واحدة ثم يراقب تغير لون الطَّبقة

العضوية، ففي حال كانت المياه ملوثة بالرصاص وعند مزج الطورين فإن الديتيزون يشكل مع الرَّصاص معقد ديتيزونات الرَّصاص ذو اللون الأحمر الوردي المنحل بالكلوروفورم، وبالتالي حسب نسبة معقد ديتيزونات الرَّصاص إلى الدِّيتيزون الحُرّ سيتغير لون الطَّور العضوي من الأخضر إلى الأحمر الوردي مروراً بالأزرق والبنفسجي.

يُكشف عن وجود الرَّصاص في العينة و تحدّد كمّيته من خلال مقارنة لون العينة مع الألوان النّاتجة عن محاليل معيارية(سلّم الألوان).

<u>دراسة العوامل المؤثرة على تشكيل معقد ديتيزونات الرَّصاص:</u>

1- درجة حموضة الوسط:

يتشكل معقد ديتيزونات الرَّصاص في وسط قلوي ذو درجة pH أكبر من 8.5 لذلك تمّ اختيار وقاء أمونيوم – كلور الأمونيوم ذو درجة (9.6-9.7) = PH

2- تأثير الزمن على تشكيل المعقد :

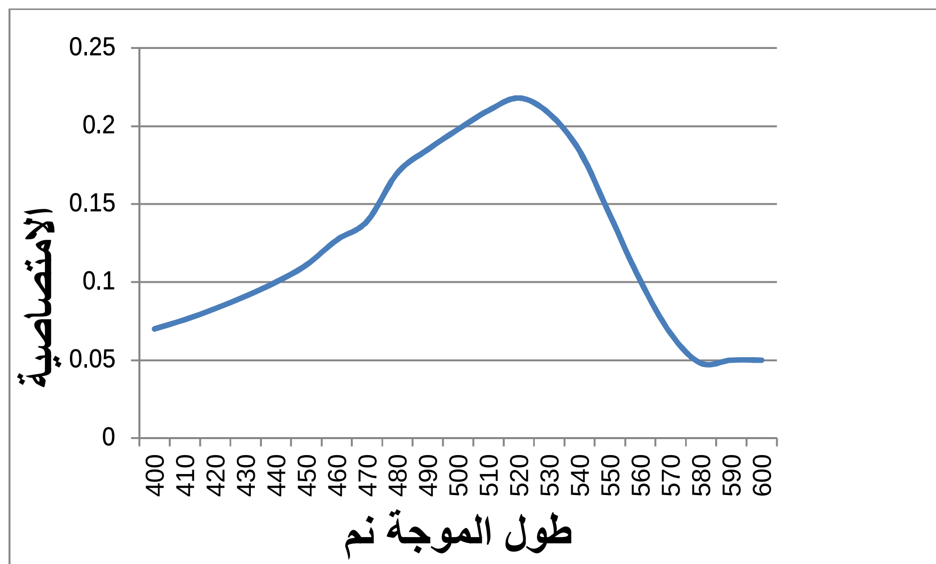
لدراسة تأثير الزّمن على تشكيل المعقد تُقاس الامتصاصية الضّوئية للطَّور العضوي أثناء تَطُور التّفاعل خلال فواصل زمنية.

لكن لقياس الامتصاصية الضّوئية تمَّ العمل بداية على تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي، حيث طُبِّقَ الاختبار على المحلول ذو التركيز 60 ميكروغرام/ليتر، ثمَّ فُصِلَ الطَّور العضوي وأجري مسح ضوئي له ضمن المجال400-600 نانو متر باستخدام مقياس الطّيف الضّوئي وسُجلت قيم الكثافة الضوئية لهذا المحلول في أطوال موجيّة مختلفة ضمن هذا المجال وأدرجت النّتائج في الجّدول (1):

الجدول (1):دراسةتحديد طول موجةالامتصاص الأعظمي لمعقد ديتيزونات الرَّصاص

طول الموجة	الامتصاص	طول الموجة	الامتصاص	طول الموجة	الامتصاص
400	0.07	470	0.139	540	0.184
410	0.076	480	0.17	550	0.143
420	0.083	490	0.185	560	0.101
430	0.091	500	0.198	570	0.067
440	0.1	510	0.221	580	0.048
450	0.111	520	0.224	590	0.05
460	0.127	530	0.218	600	0.05

رُسِمَ المنحني الدَّال على تغير الامتصاصية الضوئية بتغير طول الموجة ومنه تم تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي.



الشكل (13): تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي لمعقد ديتيزونات الرَّصاص

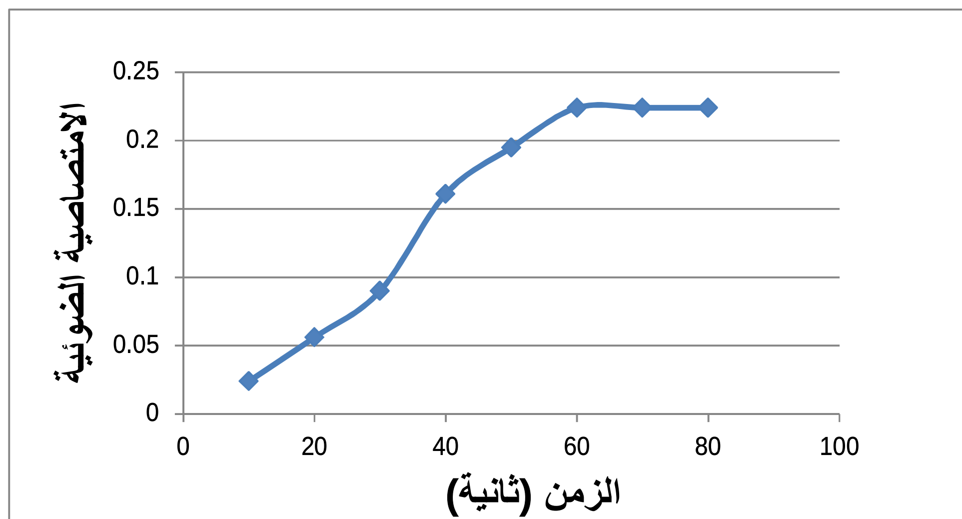
يبين هذا الطّيف أنَّ طول موجة الامتصاص الأعظمي للمعقد هو 520 نانو متر.

- ثمَّ سجّلت الامتصاصية الضّوئية للطّور العضوي النّاتج عن تطبيق الاختبار على المحلول ذو التركيز 60 مكغ/ليتر، على طول موجة 520 نانو متر بفواصل زمنية قدرها 10 ثانية اعتباراً من لحظة إضافة عينة المياه، وأدرجت النّتائج في الجّدول(2)

الجّدول (2):دراسة تأثير الزّمن على تشكل معقد ديتيزونات الرَّصاص

الزمن(ثانية)	الامتصاصية الضوئية
10	0.024
20	0.056
30	0.09
40	0.161
50	0.195
60	0.224
70	0.224
80	0.224

مُثلت العلاقة بين الامتصاصية والزمن بيانياً كما يلي:



الشّكل (14): دراسة تأثير الزّمن على تشكل معقد ديتيزونات الرَّصاص

أظهرت هذه الدّراسة أنَّ الزّمن اللازم لاستخلاص الرَّصاص وتشكيل المعقد هو 60 ثانية.

الثباتية(Stability):

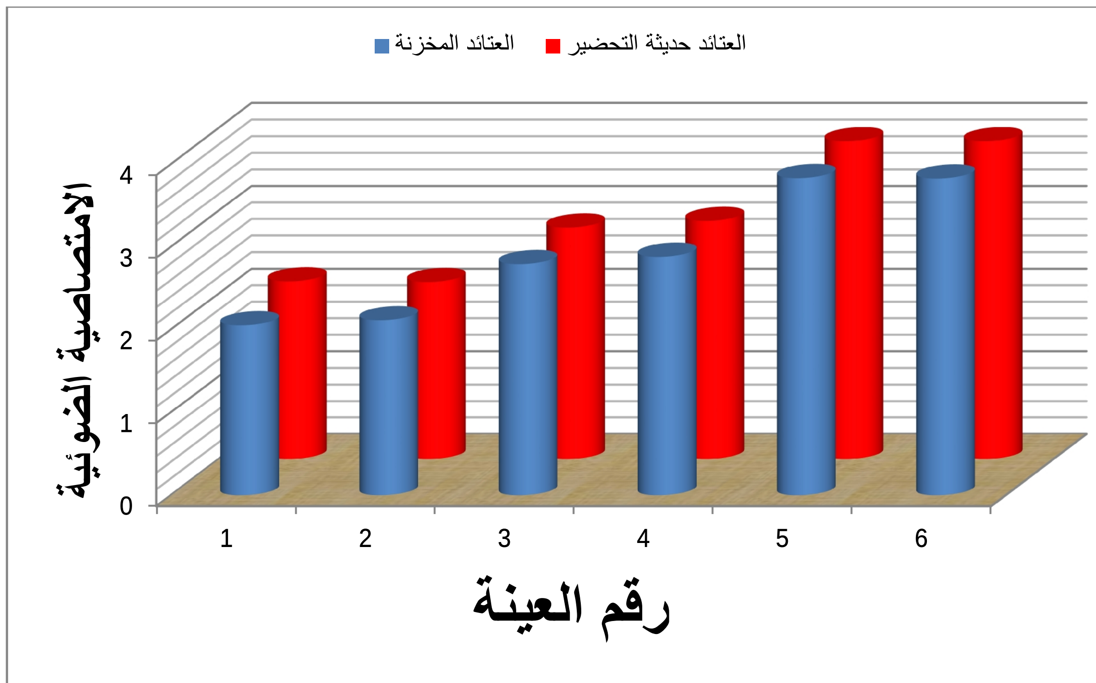
حفظت العتائد في البراد بدرجة 4°C لمدة ستة أشهر ثمّ استخدمت لاختبار محاليل محضّرة بتراكيز(40 -50-60) مكغ/لتر، فظهرت عيانياً الألوان ذاتها بنفس شدة وطبيعة اللّون للسلسلة المعيارية، وللتأكد قيست الامتصاصية الضّوئية للطّور العضوي لكلٍ منها باستخدام جهاز الطّيف الضّوئي على طول موجة 520 نانومتر، وقورنت مع الامتصاصية الضّوئية النّاتجة عن اختبار هذه المحاليل باستخدام عتائد حديثة التّحضير وسجلت النّتائج في الجّدول (3) :

الجّدول(3): دراسة تأثير التّخزين على أداء عتائد كشف تلوث المياه بالرّصاص

رقم العينة	تركيز العينة (مكغ/ليتر)	الامتصاصية الضّوئية للطّور العضوي باستخدام عتائد حديثة التّحضير	الامتصاصية الضّوئية للطّور العضوي باستخدام العتائد المخزنة 6 أشهر
1	40	0.161	0.155
2	40	0.157	0.159
3	50	0.186	0.184
4	50	0.189	0.191
5	60	0.223	0.221
6	60	0.226	0.224

تظهر النّتائج أنَّ عتائد الاختبار تحتفظ بجودة أدائها حتى بعد التّخزين مدة ستة أشهر بدرجة 4°C .

مثّلت العلاقة بيانياً بين نتائج العتائد المخزنة والعتائد حديثة التّحضير.



الشكل(15): دراسة تأثير التّخزين على أداء عتائد كشف تلوث المياه بالرّصاص

تهيئة السُّلم اللَّوني:

- حضِّر اعتباراً من محلول معياري لنترات الرّصاص تركيزه 1000 مغ/ليتر سلسلة محاليل معيارية تراكيزها: 0-10-15-20-30-40-50-60-70-80-90-100 ميكروغرام/ليتر ثمَّ استخدم لفحصها سلسلة عتائد اختبار، و صوِّر الطّور العضوي للحصول على السّلم اللّوني فظهرت السّلسلة التّالية:

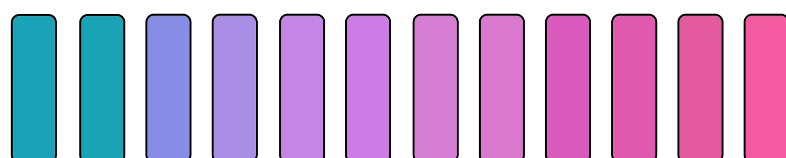


0 10 15 20 30 40 50 60 70 80 90 100

الشكل(16): استخدام العتائد لاختبار سلسلة محاليل معيارية من الرّصاص (مكغ/ل)

السُّلَّم اللوني(colour chart):

نتج عن تصوير الطَّور العضوي لسلسلة المحاليل المعيارية السّابقة السُّلَّم اللَّوني :



0 10 15 20 30 40 50 60 70 80 90 100

الشكل (17): السلم اللوني لاختبار محاليل الرّصاص المعيارية (مكغ/ل)

توثيق مصدوقية الطّريقة (Method Validation):[52،5]

تقوم عملية توثيق مصدوقية أي طريقة تحليلية على مجموعة من الإجراءات والدّراسات المخبرية التي يجري من خلال تنفيذها التأكد من أن أداء هذه الطّريقة

التّحليلية سيتوافق دائماً مع المتطلبات التّحليلية.

يعبر عن أداء الطّريقة التحليلية بدراسة مجموعة من المتثابتات التّحليلية وهي:

- المجال (Range)
- الخطية (Linearity).
- الـــدقة (Precision).
- المضبوطية (Accuracy).
- الانتقائية (Selectivity).
- حد الكشــف (Limit of Detection).
- حد القياس الكمي (Limit of Quantification).

وبما أنَّ الطّريقة مبنية اعتماداً على استخلاص الرَّصاص بالديتيزون فيجب التأكد من مصدوقية عملية الاستخلاص.

الأجهزة المستخدمة لتوثيق مصدوقية الطّريقة:

مقياس الطّيف الضّوئي HITACHI® UV-VIS Spectrophotometer U-1800

مقياس الطّيف الضّوئي بالامتصاص الذَّري :

SHIMADZU® Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometer AA-6300

1- المجال (Range):

حضّرت سّلسلة محاليل معيارية من الرّصاص بتراكيز (0 حتى 100) مكغ/ليتر، واستخدمت لاختبارها سلسلة عتائد محضرة على أن يكون تركيز محلول الديتيزون أثناء إجراء الاختبار 2.5 مغ/ليتر لأنه التركيز المناسب الذي أظهر التّغير اللّوني الواضح عيانياً عند تطبيق الاختبار على عينة المياه الملوثة بالرَّصاص بتّركيز 15مكغ/ليتر، وهو حدّ الكشف الذي يتناسب مع المواصفة القياسية السّورية رقم45/2007 (تشترط المواصفة القياسية السّورية ألا يتجاوز تركيز الرَّصاص في مياه الشّرب10مكغ/ليتر)[67]. وضمن هذا المجال يمكن تقدير تركيز الرَّصاص الملوث للمياه بشكل تقريبي عيانياً بمقارنة اللّون النّاتج عن اختبار العينة مع السلم اللّوني. أما عندما يتجاوز تركيز الرَّصاص 100 مكغ/ليتر، فيظهر اللّون الأحمر الذي يعبر عن وجود الرَّصاص بتركيز يتجاوز حدود السلسلة المعيارية المقترحة، بدون أن يحدد تركيز الرّصاص ويمكن عندها لتقدير تركيز الرَّصاص الاستعانة بالسلم اللّوني الناتج عن اختبار السلسلة معيارية باستخدام سلسلة عتائد اختبار محضرة بحيث يكون تركيز محلول الدّيتيزون أعلى من 2.5 مغ/ليتر، لكنَّ حدّ الكشف عندها يصبح مرتفعاً، فعند دراسة السّلسلة المحضرة بحيث يكون تركيز محلول الدّيتيزون المتشكل5 مغ/ليتر كان حدّ الكشف 40 مكغ/ليتر.

2- خطية عملية استخلاص معقد ديتيزونات الرّصاص (Linearity):

خطية طريقة تحليلية هي قابليتها لإعطاء نتائج متناسبة طرداً مع تركيز المادة المحللة في العينة ضمن المجال المعطى لها.

حُضرت سلسلة محاليل معيارية تراكيزها10-20-30-40-50-60-70-80-90-100 مكغ/ليتر، و طُوِّرَ الاختبار لكلٍ منها ثمَّ قيست الامتصاصية الضوئية للطّور العضوي الناتج عن اختبار كلٍ من محاليل السلسلة المعيارية مقابل ناصع كلوروفورم نقي على طول موجة 520 نانو متر و سجلت النتائج في الجدول(4).

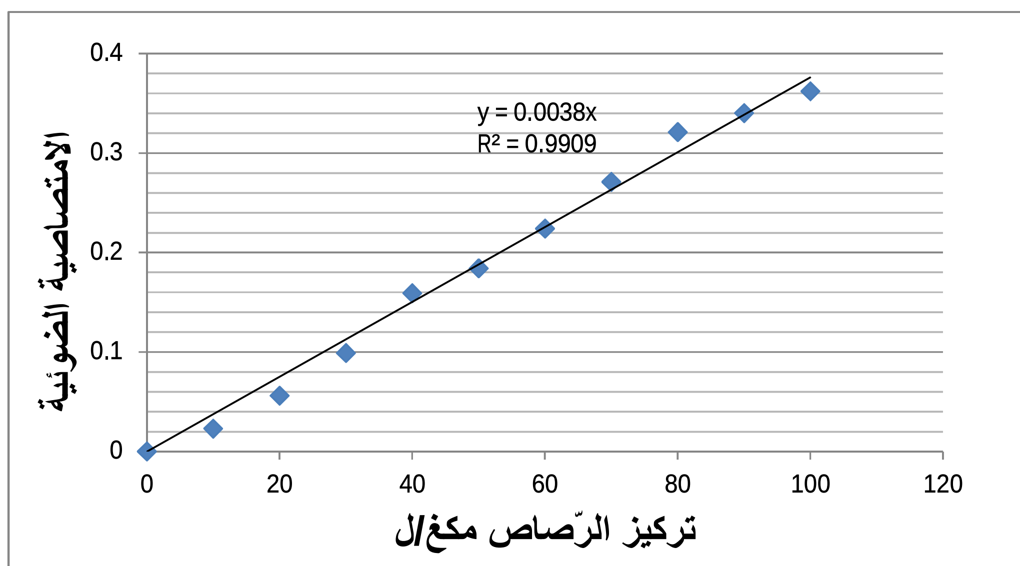
الجّدول (4): دراسة خطية عملية استخلاص معقد ديتيزونات الرّصاص

رقم العينة	تركيز الرَّصاص في العينة (مكغ/ليتر)	الامتصاصية الضوئية للطّور العضوي
1	10	0.023
2	20	0.056
3	30	0.099
4	40	0.159
5	50	0.184
6	60	0.224
7	70	0.271
8	80	0.321
9	90	0.340
10	100	0.362

رُسِمَ الخط البياني الممثل للعلاقة بين :

X: تركيز الرَّصاص في عينة المياه (ppb)

Y: الامتصاصية الضوئية للطور العضوي.



الشّكل (18): دراسة خطية عملية استخلاص معقد ديتيزونات الرّصاص

يبيَّن الشكل أن الطّريقة تتمتع بخطّيّة جيّدة تظهر واضحة من خلال العلاقة: Y=0.003 X ومعامل الارتباط ذو القيمة 0.990 فالطّريقة ذات خطّية ملائمة للعمل التّحليلي.

3 - دّقة عملية استخلاص معقد ديتيزونات الرّصاص (Precision)

الدّقة هي تعبير عن مدى توافق نتائج الاختبارات الفردية فيما بينها عند تطبيقها عدد من المرات على المادة وباعتيان متكرر لعينة متجانسة.

يعبَّر عن الدقة في المفاهيم الرياضية والإحصائية بالانحراف المعياري أو الانحراف المعياري النسبي لسلسلة من القياسات.

الانحراف المعياري (Standard Deviation):[50]

وهو الجذر التربيعي لمجموع مربعات الانحرافات عن القيمة المتوسطة مقسوماً على عدد العينات ناقص واحد

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x\text{i} - \bar{x})^2}{N-1}}$$

الانحراف المعياري النسبي (Relative Standard Deviation):[50]

هو حاصل قسمة الانحراف المعياري على القيمة المتوسطة مضروبة بالعدد 100 حسب العلاقة التالية:

$$RSD\% = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100$$

لتعيين دقة طريقة تحليلية يوصي المؤتمر الدولي للمواءمة بإجراء مقايسة لستة مكررات على الأقل، وحساب الانحراف المعياري النسبي على ألاّ يزيد عن 2%. لذلك حضرت تسعة محاليل مائية من نترات الرَّصاص بنفس التركيز من الرَّصاص 60 مكغ/ليتر، طُوِّرَ الاختبار و فُصِلَ الطور العضوي لكلٍ منها.

بخّرت كلٍ من الخلاصات حتى الجفاف، ثمّ أضيف لكل منها 2.5 مل حمض آزوت5%، ثمَّ قيست تراكيز الرَّصاص لكل منها باستخدام جهاز الامتصاص الذري ثلاث مرات، حسبت القيم الوسطية ثمَّ حسبت كميّات الرَّصاص التي شكلت معقد

ديتيزونات الرَّصاص وانتقلت إلى الطّور العضوي ووضعت النتائج في الجدول(5):

الجدول(5):دراسة تكرارية عملية الاستخلاص

رقم العينة	الكمية مكغ	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	2.64	0.02	0.0004
2	2.68	0.02	0.0004
3	2.63	0.03	0.0009
4	2.69	0.03	0.0009
5	2.65	0.01	0.0001
6	2.64	0.02	0.0004
7	2.68	0.02	0.0004
8	2.63	0.03	0.0009
9	2.65	0.01	0.0001

وُجِدَ أنَّ القيمة الوسطية لكمية الرَّصاص المنتقلة إلى الطّور العضوي =2.66 مكغ

الانحراف المعياري: SD=0.024

الانحراف المعياري النسبي : RSD% = 0.90%

وبالتّالي يمكن القول أن الطريقة ذات تكرارية ممتازة لأنّها تتمتع بانحراف معياري نسبي أقل من2%.

4- مضبوطية عملية استخلاص معقد ديتيزونات الرّصاص (Accuracy):

تعبر المضبوطية عن مدى التّقارب بين نتائج اختبار الطّريقة المدروسة والقيم الحقيقية، وتحسب على شكل نسبة مئوية للاستعادة من خلال مقايسة عينة ذات محتوى معروف من المادة المراد تحليلها ومقارنة النتائج مع القيم النظرية، لذلك تمَّ تحضير ثلاثة محاليل من الرَّصاص تراكيزها(70-80-90) مكغ/ليتر، وأعيد تحضير كل محلول ثلاث مرات، ثمَّ طُبِّقَ الاختبار على كلٍ منها، وفُصِلَ الطّور العضوي وجُفِّفَ ثمَّ أعيد حل البقية لكلٍ منها بـــ2.5 مل حمض الآزوت 5%، ثمَّ قيست تراكيز الرَّصاص لكل منها باستخدام جهاز الامتصاص الذري[9] و حسبت كميّات الرَّصاص التي شكلت معقد ديتيزونات الرَّصاص وانتقلت إلى الطّور العضوي ووضعت النتائج في الجدول(6)

الجدول(6):دراسة مضبوطية عملية استخلاص معقد ديتيزونات الرّصاص

تركيز المحلول المائي مكغ/ليتر	كميّة الرَّصاص في الطّور المائي مكغ	كميّة الرَّصاص المنتقلة للطّور العضوي مكغ	وسطي الكمية المنتقلة للطور العضوي مكغ	النّسبة المئوية للاستعادة %
70	3.5	3.07	3.07	87.8
		3.12		
		3.03		
80	4	3.48	3.47	86.8
		3.51		
		3.42		
90	4.5	3.99	3.99	88.7
		3.96		
		4.03		

من النتائج المدرجة في الجدول (6) نجد أن وسطي الاستعادة مساوٍ لـــ87.8 % وهو ضمن الحدود الموصى بها، فالطريقة ذات مضبوطية جيدة ومقبولة.

5- الانتقائية (Selectivity):

هي قدرة الطّريقة التّحليلية على أن تعطي استجابة خاصة بالمادة المختبرة بمفردها بالرغم من وجود مركبات ومواد أخرى

عند تطبيق الطّريقة على عينات محضَّرة بتراكيز مختلفة لمعادن التّوتياء و الكادميوم و النّحاس والزئبق والنيكل بدون وجود رصاص كانت النّتيجة سلبية وبقي الدّيتيزون محافظاً على لونه الأخضر، فالطريقة تتمتع بالانتقائية .

6- حدّ الكشف (Detection Limit):

عند تطبيق التفاعل على سلسلة المحاليل المعيارية وُجِدَ أن التركيز 15مكغ/ليتر، هو أول تركيز من السّلسلة المعيارية أبدى تغيراً واضحاً للعين المجردة، من حيث طبيعة اللّون (يتحول اللّون من الأخضر إلى الأزرق المائل للبنفسجي).

وبالنّتيجة فإن حدّ الكشف (Detection Limit) هو 15مكغ/ليتر.

أُعيد تحضير السّلسلة المعيارية، واختبارها باستخدام العتائد ست مرات، فظهر عيانياً السّلم اللّوني ذاته بنفس شدة وطبيعة اللّون، ونفس حدّ الكشف.

يعبر عن تركيز الرَّصاص في العينة بالمقارنة مع السّلم اللّوني بطريقة الرموز حسب الجدول(6)

الجدول (7): الإشارة لكميات الرَّصاص حسب الرموز.

تركيز الرَّصاص(ppb)	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
الرمز	-	+		++		+++			++++		

2

مقارنة طريقة العتائد مع طريقة الامتصاص الذّري:

تمت دراسة طريقة الامتصاص الذّري تحليلياً لمقارنة المتثابتات التحليلية لطريقة العتائد مع طريقة الامتصاص الذّري.

مبدأ طّريقة الامتصاص الذّري:

بعد تحويل السَّائل إلى شكله البخاري تقوم الذرات غير المتهيجة والموجودة على حالتها الأصلية بامتصاص الإشعاعات النّاتجة من تهيج الذرات أو أشعة الطنين الناتجة من المصباح المهبطي.

و تبعاً لطريقة الحصول على البخار الذّري يمكن أن نميز بين نوعين من أجهزة الامتصاص الذّري:

جهاز الامتصاص الذري اللهبي Flame Atomic Absorption spectrometry:

يعتمد على اللّهب للحصول على البخار الذّري للمادة المراد معايرتها و يمكن استعماله لكشف ومعايرة معظم عناصر الجدول الدّوري بتراكيز من رتبة مغ/ل.[31]

جهاز الامتصاص الذري الغرافيتي

Graphite Furnace Atomic Absorption spectrometry

يعتمد على الفرن الذي يُسخن بفعل حروري للحصول على البخار الدّري، ويمكن صنع

هذا الفرن من أنواع مختلفة من المعادن المقاومة لكن يعد الغرانيت من أكثرها تداولاً، ويستعمل للعناصر التي يصادف تواجدها بأثار قليلة بتراكيز من رتبة مكغ/ل.[32]

تمَّ استخدام جهاز الامتصاص الذري الغرافيتي في هذا البحث ليتوافق مع تراكيز الرّصاص التي تمَّ كشفها بطريقة العتائد.

الجّهاز المستخدم:

-SHIMADZU® Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometer AA 6300

طول الموجة الخّاصة بالرَّصاص 283.3 نانومتر

<u>المحاليل والكيميائيات:</u>

- محلول نترات الرَّصاص1000 مغ/ليتر، شركة Merck،نقاوته 99.9%

- محلول بنت من نترات الرَّصاص العياري1مغ/ليتر

- عينات مياه جمعت من مناطق مختلفة من البيئة وأبدت نتائج إيجابية باستخدام طريقة الكشف السّريع.

<u>طريقة العمل:</u>

حُضِّرَ من المحلول البنت سلسلة محاليل معيارية تراكيزها:

(10 - 15-20-30 - 40 -50 - 60 -70 -80- 90-100) مكغ/ليتر

أُخذ 2 مل من كلٍ من المحاليل، ووضعت في الأنابيب البلاستيكية الخاصة بالجهاز في الجزء المخصص لها من الحاقن الآلي (حيث يأخذ الحاقن الآلي في كل مرة 20 ميكروليترمن العينة ويحقنها إلى الأنبوب الغرافيتي).

توثيق مصدوقية الطّريقة (Method Validation):

1- خطّية الطّريقة :

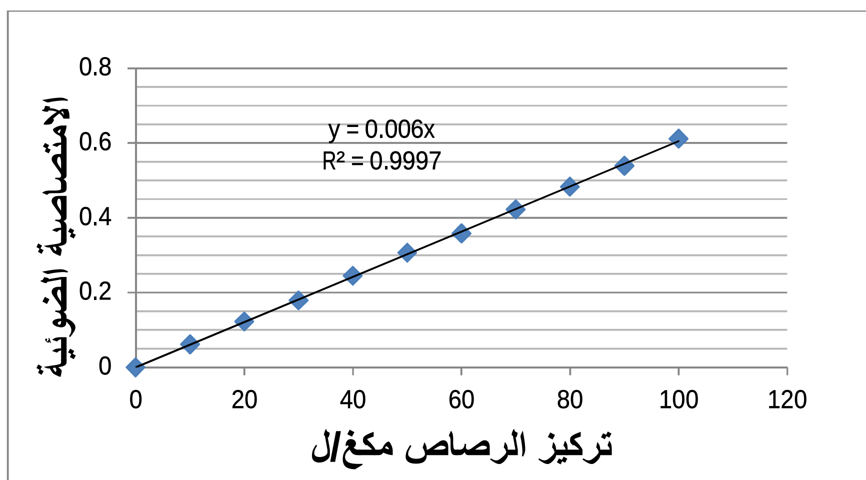
قيست الامتصاصية الضوئية لكل من محاليل السلسلة المعيارية المحضرة ثلاث مرات أخذت القيم المتوسطة وسجلت النتائج في الجدول (8):

الجّدول(8): دراسة خطية كشف الرّصاص باستخدام جهاز الامتصاص الذّري

التركيز مكغ/ل	الامتصاصية1	الامتصاصية2	الامتصاصية3	متوسط الامتصاصية
10	0.059	0.063	0.061	0.061
20	0.122	0.123	0.120	0.122
30	0.179	0.177	0.181	0.179
40	0.249	0.244	0.242	0.245
50	0.304	0.306	0.307	0.306
60	0.359	0.355	0.361	0.358
70	0.423	0.422	0.420	0.422
80	0.480	0.485	0.484	0.483
90	0.535	0.540	0.542	0.539
100	0.613	0.609	0.610	0.611

رسم الخط البياني الممثل للعلاقة بين :

X: تركيز الرَّصاص في العينة.   Y: متوسط الامتصاصية الضوئية.



الشكل(19): دراسة خطية كشف الرّصاص باستخدام جهاز الامتصاص الذّري

تبين أن الطريقة تتمتع بخطية جيدة تظهر واضحة من خلال العلاقة: Y=0.006X

ومعامل الارتباط ذو القيمة 0.999

2-دقّة الطّريقة:

تم تحضير تسعة محاليل بنفس التركيز 60 مكغ/ليتر، و تمَّ قياس تركيز كل منها بالطريقة المباشرة باستخدام جهاز الامتصاص الذري الغرافيتي ثلاث مرات وحسبت القيمة المتوسطة للتركيز والانحرافات عن القيمة المتوسطة وسجلت النتائج في الجدول التالي:

الجّدول(9): دراسة تكرارية معايرة الرّصاص باستخدام جهاز الامتصاص الذّري الغرافيتي

رقم العينة	X	$(X - \overline{X})$	$(X - \overline{X})^2$
1	60.09	0.19	0.0361
2	59.66	-0.24	0.0576
3	60.17	0.27	0.0729
4	60.23	0.33	0.1089
5	59.75	-0.15	0.0225
6	60.13	0.23	0.0529
7	59.83	-0.07	0.0049
8	59.16	-0.74	0.5476
9	60.15	0.25	0.0625

متوسط التراكيز=59.9 مكغ/ليتر

الانحراف المعياري=0.35

الانحراف المعياري النسبي= 0.584

نلحظ أن الطريقة تتمتع بانحراف معياري نسبي أقل من2% وبالتالي يمكن القول إن الطريقة ذات تكرارية ممتازة .

3- مضبوطية الطّريقة :

حضرت تسعة محاليل من الرَّصاص بثلاثة تراكيز مختلفة :

30 – 60 – 90 مكغ/ليتر، و تمَّ قياس تركيز كل منها بالطريقة المباشرة باستخدام جهاز الامتصاص الذري الغرافيتي ثلاث مرات وحسبت القيمة المتوسطة للتركيز، والنسبة المئوية للاستعادة، وسجّلت النتائج في الجّدول(10).

الجّدول(10): النسبة المئوية للاستعادة عند معايرة الرّصاص بجهاز الامتصاص الذّري الغرافيتي

التركيز النّظري مكغ/ل	التركيز العملي مكغ/ل	وسطي التراكيز العملية مكغ/ل	النسبة المئوية للاستعادة%
30	29.8	29.82	99.41
	29.5		
	30.17		
60	59.83	59.72	99.53
	59.17		
	60.17		
90	89.17	89.82	99.8
	90		
	90.3		

من النتائج المدرجة في الجدول (10) نجد أن وسطي الاستعادة مساوٍ لــ 99.58%
وهو ضمن الحدود الموصى بها؛ فالطريقة ذات مضبوطية جيدة ومقبولة .

4- الانتقائية:

الانتقائية هي قابلية الطريقة التحليلية لمقايسة المادة المراد معايرتها بدقة و مضبوطية مناسبتين بالرغم من وجود مركبات ومواد أخرى وهو محقق بحسب قانون كيرتشوف. فعند تطبيق الطّريقة على عينات محضرة بتراكيز مختلفة من الكادميوم والنّحاس والزنك بدون وجود رصاص كانت النتيجة سلبية.

5- الحساسية:

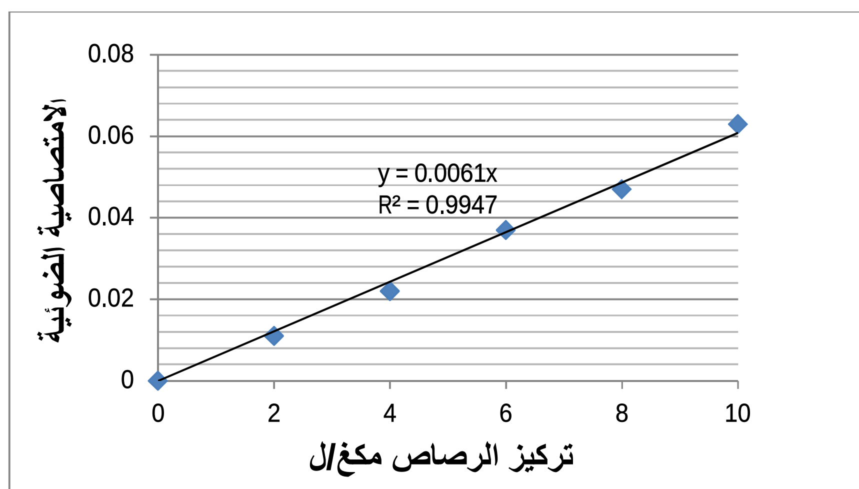
يعبر عن الحساسية من خلال حساب قيمة كل من حد الكشف وحد المعايرة الكمية .

لذلك حُضِّر انطلاقاً من المحلول البنت ذو التركيز 1000مكغ/ليتر، محلولاً جديداً تركيزه 10 مكغ/ليتر، ثمّ حُضِّرَ من المحلول الأخير سلسلة محاليل معيارية تراكيزها: 2-4-6-8-10مكغ/ليتر ثمَّ قيست الامتصاصية الضّوئية لكل منها بالطريقة المباشرة باستخدام جهاز الامتصاص الذري الغرافيتي ثلاث مرات وحسبت القيم المتوسطة و سجلت النتائج في الجّدول (11):

الجدول (11):الامتصاصية الضوئية لمحاليل الرصاص ذات التراكيز الصغيرة باستخدام جهاز الامتصاص الذري الغرافيتي

تركيز المحلول (مكغ/ل)	الامتصاصية الضوئية
2	0.011
4	0.022
6	0.037
8	0.047
10	0.063

رُسِمَ الخط البياني الممثل للعلاقة بين التّركيز والامتصاصة:



الشكل (20): حساسية جهاز الامتصاص الذّري الغرافييتي

استناداً إلى الشكل البياني السابق، وُجِدَ أنَّ معادلة المستقيم: Y=0.006X حيثُ:

X: تركيز الرَّصاص في عينة المياه (مكغ/ل)

Y: الامتصاصية الضوئية

حُسِبَ من خلال معادلة المستقيم الامتصاصية النظرية المقابلة لكل محلول .

الجدول(12) قيم الامتصاصية النظرية لمحاليل الرصاص ذات التراكيز الصغيرة

التركيز مكغ / ليتر	الامتصاصية النظرية المحسوبة
2	0.012
4	0.024
6	0.036
8	0.048
10	0.060

1- **حد الكشف (Limit of Detection (LOD** [58،50،20]

تعرف بأنها أقل كمية من المادة المعايرة يمكن كشفها ولكن لا يمكن بالضرورة تحديدها كمياً.

2- **حد المعايرة الكمية (Limit of Quantization (LOQ**[58،50،20]

تعرف بأنها أقل كمية من المادة المعايرة يمكن كشفها بصحة وتكرارية مناسبين

تحسب قيمة كل منLOQ و LOD حسب القوانين التالية:

$$SR^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - y_{ci})^2}{n-2}$$

$$SR = \sqrt{SR^2}$$

$$LOD = \frac{3.3 * SR}{b}$$

$$LOQ = \frac{10 * SR}{b}$$

y_i: قيمة الامتصاصية العملية.

y_{ci}: قيمة الامتصاصية النظرية.

n: عدد العينات.

b: ميل الخط المستقيم.

بعد تطبيق القوانين السابقة نجد:

$SR^2 = 4 \times 10^{-6}$

SR = 0.002

LOD = 1.1µg / L

LOQ = 3.3 µg / L

نتائج مقارنة طريقة العتائد مع طريقة الامتصاص الذّري الغرافيتي:

تمت المقارنة بين الطريقتين من حيث الخطّية و الدقة والمضبوطية وحد الكشف والزمن اللازم لإجراء التحليل كما يلي:

الخطّية: يعبر عن الخطية من خلال قيمة معامل الارتباط ، حيث بلغت قيمته 0.990 لطريقة العتائد، و0.999 لطريقة الامتصاص الذّري الغرافيتي، وبالنتيجة كل من الطريقتين ملائمة لانجاز العمل التّحليلي من حيث الخطية.

الدقة: يعبر عن الدّقة من خلال قيم الانحراف المعياري النسبي حيث بلغت قيمته 0.9 لطريقة العتائد، و0.6 لطريقة الامتصاص الذّري الغرافيتي، وبالنتيجة كل من الطريقتين ملائمة لانجاز العمل التّحليلي من حيث الدقة.

المضبوطية: يعبر عن المضبوطية من خلال حسلب النّسبة المئوية للاستعادة، حيث بلغت قيمتها 87.8% لطريقة العتائد، و99.6% لطريقة الامتصاص الذّري الغرافيتي، وبالنتيجة كل من الطريقتين ملائمة لانجاز العمل التّحليلي من حيث المضبوطية.

حد الكشف: هو أقل كمية من المادة المعايرة يمكن كشفها، بلغت قيمته 15 مكغ/ل لطريقة العتائد، و1.1 مكغ/ل لطريقة الامتصاص الذّري الغرافيتي، وكل من الطريقتين ملائمة لكشف تلوث المياه بالرصاص نظراً لأنَّ النسبة المسموح بوجودها من الرّصاص في المياه هي 10 مكغ/ل. .

زمن إجراء التحليل: يمكن تحليل عينة المياه وإعطاء النتيجة خلال دقيقة واحدة بالنسبة لطريقة العتائد، أما بالنسبة لطريقة الامتصاص الذّري فيمكن الحصول على النتيجة خلال دقيقتان بعد وضع العينة في مكانها المخصص من الجّهاز، إلا أنَّ الفرق الجوهري ذو الأهمية الكبرى يتجلى من خلال إمكانية تحليل العينة باستخدام العتائد

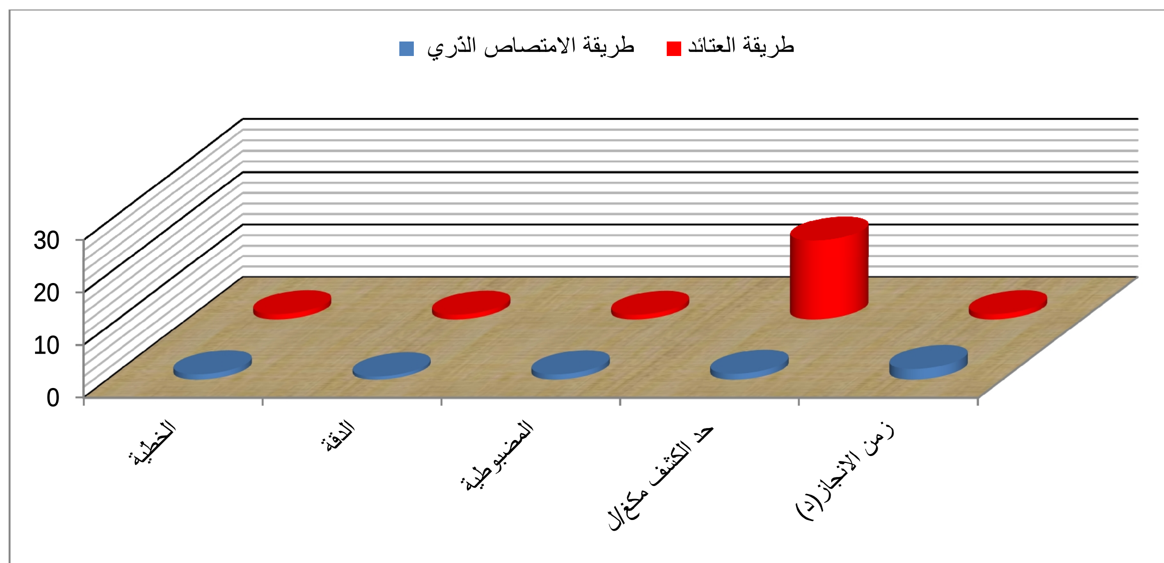
في مكان الاعتيان ذاته، أما بالنسبة لطريقة الامتصاص الذّري فلا بد من جمع العينات بالعبوات المناسبة وتهيئة الشّروط المثالية لحفظها ونقلها إلى المخبر حيث يوجد جهاز الامتصاص الذري، وهذا ما يستغرق وقتاً طويلاً.

أُدرجت نتائج المقارنة في الجّدول التّالي:

الجّدول(13): نتائج مقارنة طريقة العتائد مع طريقة الامتصاص الذّري الغرافيتي لكشف الرصاص

وجه المقارنة	طريقة العتائد	طريقة الامتصاص الذّري
الخطّية	0.99	0.999
الدقة	0.9	0.6
المضبوطية	0.88	0.99
حد الكشف مكغ/ل	15	1.1
زمن الانجاز (دقيقة)	1	2

ومثلت نتائج المقارنة بيانياً بالشّكل التّالي:



الشّكل(21): مقارنة طريقة العتائد مع طريقة الامتصاص الذري لكشف الرصاص

دراسة علاقة الارتباط بين طريقة العتائد وطريقة الامتصاص الذري:[21]

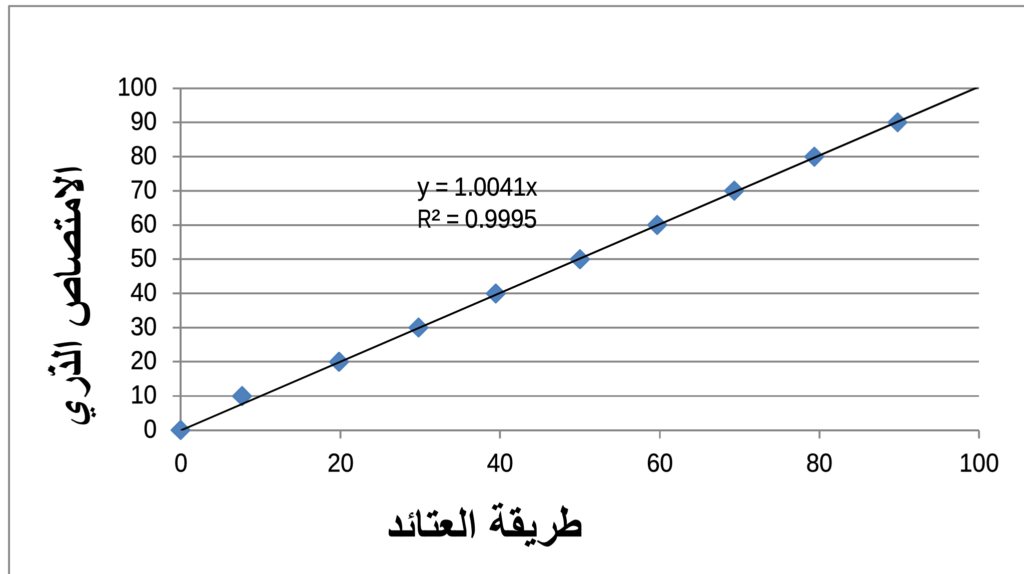
- حضِّر اعتباراً من محلول معياري لنترات الرّصاص تركيزه 1000 مغ/ سلسلة تراكيزها 0-10-20-30-40-50-60-70-80-90-100محاليل معيارية مكغ/ل:

ثمّ اختبر كل منها بطريقة العتائد وبطريقة الامتصاص الذري، وأدرجت النتائج في الجّدول(14):

الجّدول(14): مقارنة نتائج طريقة العتائد مع نتائج الامتصاص الذّري الغرافيتي لسلسلة محاليل معيارية من الرصاص

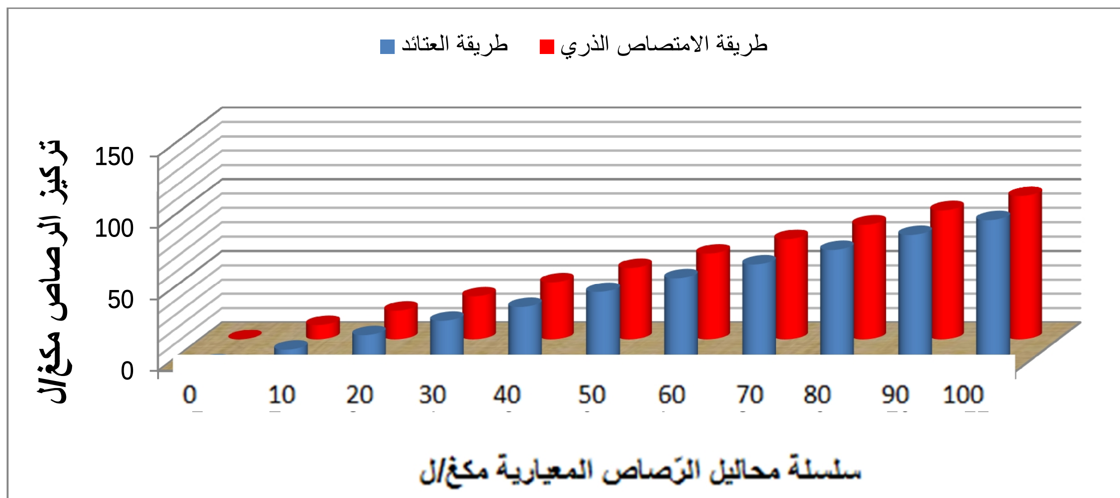
رقم العينة	النتيجة حسب طريقة العتائد (مكغ/ل)	النتيجة حسب الامتصاص الذّري (مكغ/ل)
0	0	0.01
1	10	9.72
2	20	19.83
3	30	29.82
4	40	39.48
5	50	50.04
6	60	59.72
7	70	69.38
8	80	79.42
9	90	89.82
10	100	100.1

مثّلت العلاقة بيانياً بين نتائج طريقة العتائد مع نتائج الامتصاص الذّري الغرافيتي



الشّكل (22): علاقة الارتباط بين نتائج طريقة العتائد مع نتائج الامتصاص الذّري الغرافيتي لكشف محاليل السّلسلة المعيارية للرّصاص

كما مثّلت بالشّكل التّالي:



الشّكل(23): تمثيل بياني لعلاقة الارتباط بين طريقة العتائد وطريقة الامتصاص الذري عند كشف محاليل الرصاص المعيارية

3

تطوير طريقة للكشف السّريع عن تلوث المياه بالرَّصاص اعتماداً على التَّفاعل اللّوني مع كاشف الــ Sodium rhodizonate:

مبدأ الطّريقة يعتمد على:

1-التّفاعل اللّوني بين الرَّصاص و روديزونات الصّوديوم في وسط مائي pH=2.8 و ظهور اللّون الأحمر البنفسجي لمعقد روديزونات الرَّصاص.

2- سحب العينة وامتزاج الكواشف بالاستشراب على ورق.

المحاليل والكيميائيات:

- روديزونات الصوديوم، شركة Merck .

- محلول نترات الرَّصاص1000 مغ/ليتر، شركة Merck، نقاوته 99.9%

- حمض الطرطر ، شركة Panriac.

- طرطرات الصّوديوم ، إنتاج شركة Panriac .

- محلول روديزونات الصوديوم2غ/ليتر: وزن 0.2 غ روديزونات الصوديوم ووضعت في بالون سعة 100مل،أضيف لها 2 مل كحول إيتيلي، حلّت بكمية مناسبة من المياه المقطر، ثمّ أكمل الحجم حتى خط العيار بالمياه المقطر.

وقاء (حمض الطّرطر/طرطرات الصّوديوم):

وزن 15غ حمض الطرطر و 19غ طرطرات الصّوديوم، وضعت في بالون سعة 1ليتر، حلّت بكمية مناسبة من المياه المقطر، ثمّ أكمل الحجم إلى 1ليتر بالماء المقطر، للحصول على وقاء ذو درجة pH=2.8.

- محلول بنت من الرَّصاص تركيزه 100 مغ/ليتر:

حُضِّرَ بتمديد المحلول الأم 10 مرة، وذلك بأخذ 10مل من المحلول العياري إلى بالون سعة 100مل والتّمديد بالماء المقطر حتى خط العيار.

الأدوات والتجهيزات

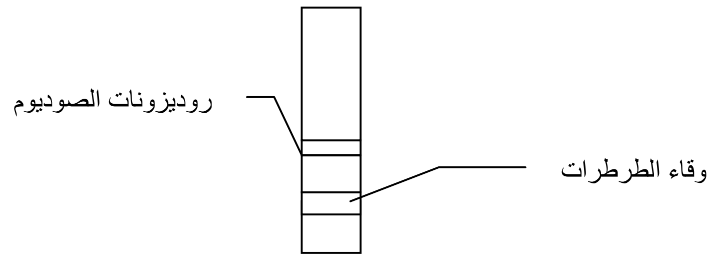
أوراق ترشيح واتمان.

أنابيب شعريّة.

طريقة العمل لتطوير الطريقة

قطّعت أوراق واتمان إلى إلى شرائح (0.8×3.5 سم^2)، ثمَّ حُمِّلَ على بعد 0.7 سم من الحافّة السفلية للشريحة وباستخدام أنبوب شعري دقيق وقاء (حمض الطّرطر/ طرطرات الصّوديوم) بشكل قطيرات صغيرة متصلة ببعضها، وذلك بوضع بقعة صغيرة على الصفيحة، وتركها تجفّ تحت تيار من الهواء، ثمّ يوضع بجانبها وبشكل ملاصق البقعة الثانية فالثالثة فالرابعة......حتى الحصول على مجموعة من البقع بجانب بعضها البعض تتشكل مستطيلاً صغيراً (0.8×0.3 سم^2)، ثمّ على ارتفاع 0.5 سم عن بقعة وقاء الطّرطرات، وباستخدام أنبوب شعري جديد و بنفس الطّريقة توضع

بقعة روديزونات الصّوديوم لتشكل بقعة جديدة (0.8 × 0.2سم^2)، تترك لتجف تحت تيار من الهواء أيضاً.



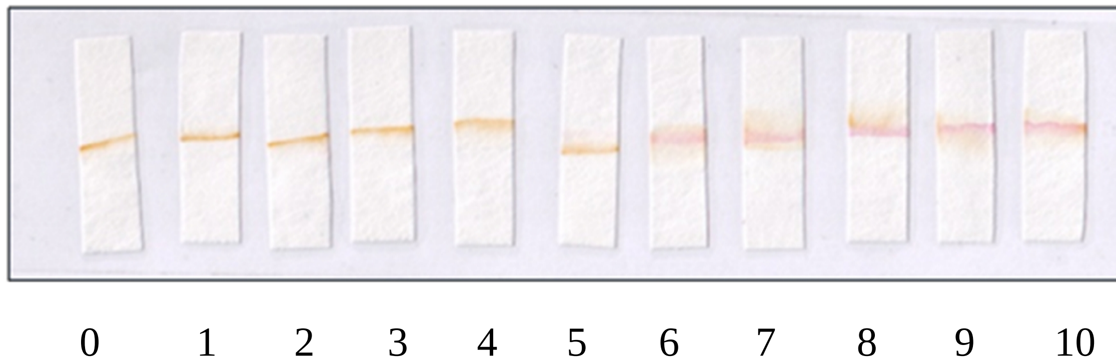
الشّكل(24):شريحة الكشف السريع عن الرّصاص

آلية عمل الشّرائح وطريقة استخدامها:

لاختبار عينة المياه توضع العينة في وعاء صغير بحيث يكون ارتفاع المياه 0.5سم، ثمّ توضع الشريحة في الوعاء بشكل عمودي بحيث يُغمر طرفها السفلي في المياه دون أن تلامس المياه بقع الكواشف، عندها سترتفع المياه ضمن الشريحة بخاصة الاستشراب (تمثّل عينة المياه الطّور المتحرك)، وعندما تصل إلى بقعة الوقاء تقوم بحلّ و استخلاص جزء من الوقاء، وتحمله معها حتى تصل إلى بقعة الرّوديزونات (حيث تجتمع الكواشف الضرورية لتطّور التّفاعل) ويظهر اللّون الأحمر البنفسجي الذي يدل على تلوث المياه بالرَّصاص في حال كانت المياه ملوثة، أما إذا كانت المياه غير ملوثة بالرَّصاص فيبقى اللّون الأصفر لروديزونات الصوديوم واضحاً.

تحديد حساسيّة الطّريقة:

للاستفادة من الطّريقة لكشف الرَّصاص ميدانياً يجب أن يظهر لون معقد روديزونات الرَّصاص واضحاً للعين المجرّدة عند تجاوز تركيز الرَّصاص في العينة الحدود الآمنة والمسموحة، لذلك تمَّ تعيين حدّ الكشف العياني بتطبيق الطّريقة على سلسلة محاليل معيارية محضّرة تراكيزها (1-10) مغ/ليتر، فظهرت عيانياً النتيجة الإيجابية (اللّون الأحمر البنفسجي) اعتباراً من العينة ذات التّركيز 6 مغ/ليتر،كما تبين الصّورة التّالية:



0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

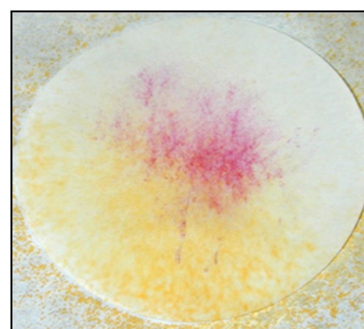
الشكل(25): اختبار السلسلة المعيارية للرصاص (مغ/ليتر) باستخدام الشرائح

لكنَّ المواصفة القياسية السّورية تحدد نسبة الرَّصاص المسموحة في مياه الشّرب 0.01 مغ/ليتر، وفي مياه الرّي 0.5 مغ/ ليتر[67].

النتيجة:

لا تصلح هذه الطّريقة لاختبار تلوث المياه بالرَّصاص لأنّ حدّ الكشف أعلى من الحدود المسموحة لتلوث المياه بالرَّصاص بكثير، بل يمكن استخدامها لاختبار وجود الرَّصاص على الأسطح الصّلبة (الدّهانات – لعب الأطفال)، وذلك بمسح المنطقة

المراد اختبارها بورقة ترشيح مبللة بوقاء الطّرطرات، ثمّ معالجة الورقة بمحلول روديزونات الصّوديوم.





النّتيجة إيجابية النّتيجة سلبية

الشّكل(26):كشف الرَّصاص على الأسطح الصّلبة.

الانتقائية (Selectivity / Specificity)

يشكل حمض الروديزونيك أو ملحه الّصودي أو البوتاسي معقدّات عضوية معدنية ملونة مع كلٍ من الباريوم والسترونتيوم والرَّصاص ،لكن عند ضبط درجة حموضة الوسط عند pH=2.8 فإن ظهور اللون الأحمر البنفسجي يصبح دليلاً على تشكل معقد روديزونات الرَّصاص فقط، حيث يختفي لون معقد روديزونات السترونتيوم بينما يظهر اللّون البرتقالي لمعقد روديزونات الباريوم، واللّون الأحمر البنفسجي لمعقد روديزونات الرَّصاص.



تطوير طريقة للكشف السّريع عن تلوّث المياه بالنِّتريت

مبدأ الطّريقة يعتمد على:

1- تفاعل الدّيأزة : تتحد شاردة النِّتريت مع أمين عطري أولي(السلفانيلاميد) في وسط حمضي فينتج ملح الديازونيوم الذي يتحد في مرحلة لاحقة مع أمين عطري آخر (ن- نفتيل إيتيلين دي أمين دي هيدروكلوريد) للحصول على مشتق دي آزوئي ملون تتناسب شدة تلونه مع كمية النِّتريت في الوسط.

2- سحب العينة وامتزاج الكواشف بالاستشراب على ورق، باستخدام أوراق ترشيح واتمان(200).

المحاليل والكيميائيات:

- نتريت الصّوديوم، شركةMerck، نقاوته 99.9 %.

- سلفانيلاميد، شركة Panriac.

- ن- نفتيل إيتيلين دي أمين دي هيدروكلوريد، شركةPanriac.

- حمض الطرطر ، شركة Panriac.

- طرطرات الصوديوم ، شركة Panriac .

- محلول نتريت الصّوديوم العياري5000مغ/ليتر:

جُفِّفَ مسحوق نتريت الصّوديوم في المحم بالدّرجة 110°C لمدة ساعتين، ثمَّ أُخِذ منه 0.75 غ إلى بالون معايرة سعة 100 مل، حلّت بكمية مناسبة من الماء المقطر، ثمّ أُكمل الحجم بالماء المقطر حتى خط العيار.

- محلول نتريت الصّوديوم العياري50مغ/ليتر:

حُضّر اعتباراً من المحلول السابق، وذلك بأخذ 1 مل باستخدام ممص دقيق إلى بالون سعة 100مل والتّمديد بالماء المقطر حتى خطّ العيار

- محلول السلفانيلاميد 2غ/ليتر :

تمّ حل 0.2غ سلفانيلاميد في 100 مل ماء مقطر،ونظراً لصعوبة انحلال السلفانيلاميد تم التّسخين قليلاً على حمام مائي لتسهيل الانحلال، برّد،ثمّ حُفِظ في البراد للاستعمال خلال اسبوع واحد كحد أقصى.

- محلول ن- نفتيل إيتيلين دي أمين دي هيدروكلوريد1غ/ليتر:

حُلَّ 0.1غ ن- نفتيل إيتيلين دي أمين دي هيدروكلوريد في 100 مل ماء مقطر.

- وقاء (حمض الطرطر/طرطرات الصّوديوم):

وزن 15غ حمض الطرطر و 19غ طرطرات الصوديوم،وضعت في بالون سعة 1ليتر،حلّت بكمية مناسبة من الماء المقطر، ثمّ أكمل الحجم إلى 1ليتر بالماء المقطر، للحصول على وقاء ذو درجة pH=2.8

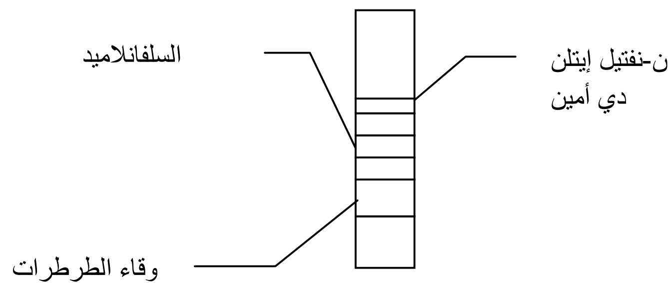
<u>الأدوات:</u>

- أوراق ترشيح واتمان (نترات السللوز200).

- أنابيب شعرية.

طريقة العمل لتحضير الشّرائح :

قطّعت أوراق التّرشيح إلى شرائح (0.8×3.5 سم)، ثمَّ وُضِعَ على بعد 0.7 سم من الحافة السّفلية للشريحة وباستخدام أنبوب شعري دقيق، وقاء (حمض الطرطر /طرطرات الصّوديوم) بشكل قطيرات صغيرة متصلة ببعضها، و ذلك بوضع بقعة صغيرة على الورقة، تترك حتى تجفّ تحت تيار من الهواء، ثمّ يوضع بجانبها وبشكل ملاصق البقعة الثانية فالثالثة فالرابعة......حتى الحصول على مجموعة من البقع بجانب بعضها البعض تشكل مستطيلاً صغيراً (0.8×0.5 سم^2)، ثمّ على ارتفاع 0.3 سم عن بقعة وقاء الطّرطرات، وباستخدام أنبوب شعري جديد وبنفس الطّريقة توضع بقعة السلفانيلاميد لتشكل بقعة جديدة(0.8 ×0.3سم^2)، ثمَّ على ارتفاع 0.3 سم عن بقعة السلفانيلاميد و باستخدام أنبوب شعري جديد وبنفس الطّريقة توضع بقعة الـ ن- نفتيل إيتيلين دي أمين لتشكل بقعة جديدة(0.8 ×0.2سم)



الشّكل(27):شريحة كشف النِّتريت

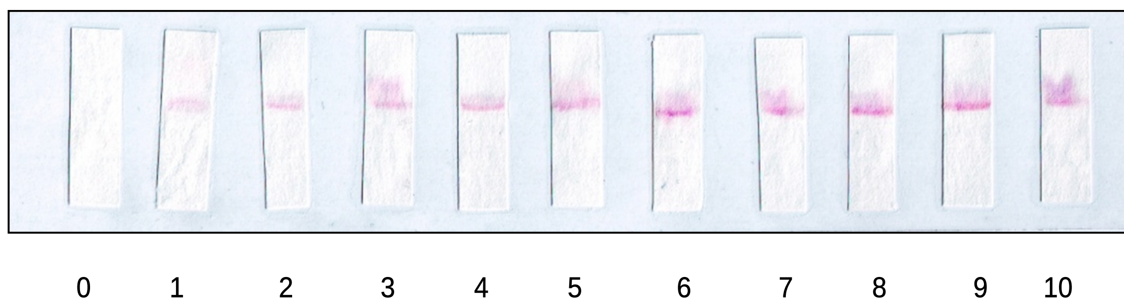
آلية عمل الشّرائح وطريقة استخدامها:

لاختبار عينة المياه توضع العينة في وعاء صغير بحيث يكون ارتفاع المياه 0.5 سم، ثمّ توضع الشريحة في الوعاء بشكل عمودي بحيث يُغمر طرفها السفلي في المياه دون أن تلامس المياه بقع الكواشف، عندها سترتفع المياه (الطّور المتحرك) ضمن الشريحة بخاصة الاستشراب حتى تصل إلى بقع الكواشف حيث تتدخل ظاهرتا الامتزاز (Adsorption) والتّوزع (distribution) ، وتقوم المياه بحل واستخلاص أجزاء من البقع الواحدة تلو الآخرة، وتحملها معها حتى تصل إلى بقعة الكاشف الأخير (ن-نفتيل إيتلن دي أمين)، حيث تجتمع الكواشف الضرورية لتطّور التّفاعل والشروط المناسبة ويتشكل المركب الآزوئي ذو اللّون البنفسجي المميز و الذي يدل على تلوث المياه بالنِّتريت في حال كانت المياه ملوثة.

ملاحظة: عندما تصل المياه إلى بقعة الكاشف الأخير يجب سحب الشريحة من الوعاء حتى يبقى التفاعل محدوداً في الموقع الذي حُمِّلت عليه بقعة النفتيل إيتلن دي أمين .

تحديد حساسيّة الطّريقة:

للاستفادة من الطّريقة لكشف النّتريت ميدانياً يجب أن يظهر اللون البنفسجي للمعقد الآزوئي واضحاً للعين المجرّدة عند تجاوز تركيز النِّتريت في العينة الحدود الآمنة والمسموحة، لذلك تمَّ تعيين حدّ الكشف العياني بتطبيق الطّريقة على سلسلة محاليل معيارية محضّرة تراكيزها (0-10) مغ/ليتر، فظهرت عيانياً النتيجة الإيجابية (اللّون البنفسجي) اعتباراً من العينة ذات التّركيز 1 مغ/ليتر، كما تبين الصّورة التّالية:

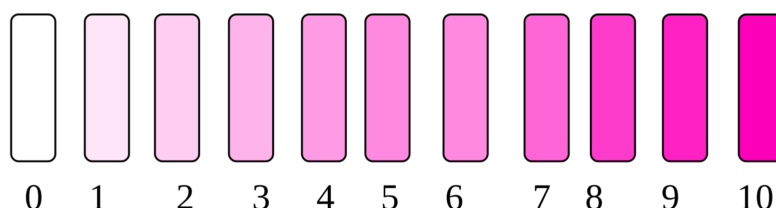


الشكل(28): اختبار السلسلة المعيارية للنتريت باستخدام الشرائح (مغ/ليتر)

وبما أنَّ المواصفة القياسية السّورية تحدد نسبة النِّتريت المسموحة في مياه الشّرب 0.2 مغ/ليتر(67) فالطّريقة ملائمة للكشف الكيفي نصف الكمي للنتريت،(49) و عند ظهور النّتيجة الإيجابية يجب عندها إرسال العينة إلى المخبر للحصول على النتيجة الكميّة باستخدام الأجهزة الآلية.

السُّلَّم اللوني(colour chart):

نتج عن تصوير الجّزء الملون من الشرائح السّلم اللّوني التالي:



الشكل(29):السلم اللّوني للسلسة المعيارية للنتريت

توثيق مصدوقية الطّريقة (Method Validation):

يجب دراسة العوامل التّالية للتأكد من مصدوقية الطَّريقة (ضبط الطّريقة):

-الخطية- الدقة-المضبوطية -الانتقائية-حدّ الكشف-الثّباتية .

ولدراستها حُضّرت شرائح كبيرة تعمل بنفس الآلية، حُمِّلَ عليها كميات معلومة من النِّتريت واستخدم الماء المقطر كطور متحرك، ثمَّ حسبت كمية النِّتريت المتفاعلة لكلٍ منها وذلك بقص المنطقة التي تطّور فيها التّفاعل من الشريحة بعد انتهاء الاختبار وحلها باستخدام الوقاء، ثمَّ قياس الامتصاصية الضّوئية للخلاصة الناتجة واستنتاج التركيز بالاعتماد على الخطّ البياني الناتج عن سلسلة محاليل معيارية للنتريت طبق عليها تفاعل Gress وسجلت الامتصاصية الضّوئية لكل منها باستخدام مقياس الطّيف الضّوئيSpectrophotometer.

الجّهاز المستخدم لتوثيق مصدوقية الطّريقة:

مقياس الطّيف الضّوئي HITACHI® UV-VIS Spectrophotometer U-1800

طريقة العمل لتوثيق مصدوقية الطّريقة:

1- تحضير السلسلة المعيارية واستنتاج معادلة المستقيم الممثل للعلاقة بين تركيز النِّتريت والامتصاصية الضّوئية:

حُضّرت سلسلة معيارية اعتباراً من محلول نتريت الصوديوم 50 مغ/ل حسب الجّدول(15)

الجدول(15): تطبيق تفاعل الديأزة على محاليل السلسلة المعيارية لنتريت الصّوديوم.

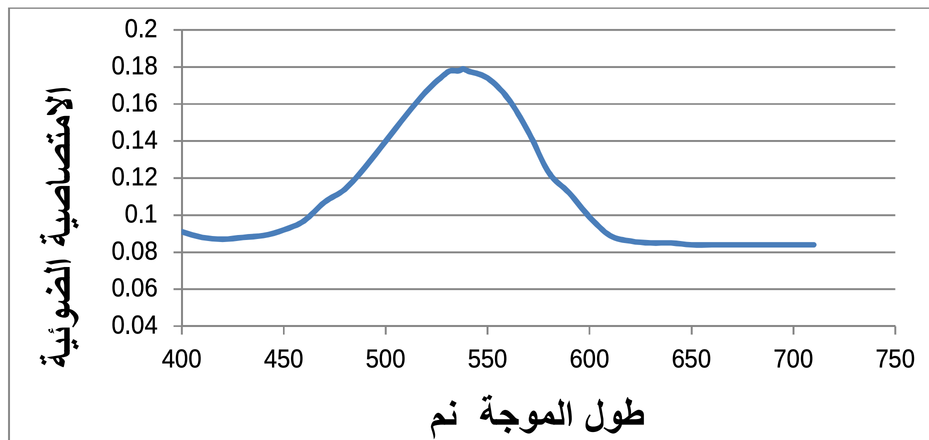
محلول نتريت الصوديوم 50 مغ/ل (مل)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
سلفانيلاميد (مل)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
NED (مل)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
وقاء الطرطرات (مل)	47	45	43	41	39	37
التراكيز الموافقة (مكغ/مل)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1

مزجت جيداً وتركت مدة خمس دقائق ثم أُخذ البالون رقم 3 من السلسلة و أجري له مسح ضوئي بعد تمديده عشر مرات لتحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي ضمن المجال 400-600 نانو متر، وسجلت النتائج في الجدول (16)

الجدول (16):تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي للمعقد الآزوئي

طول الموجة	الامتصاصية	طول الموجة	الامتصاصية	طول الموجة	الامتصاصية
400	0.091	520	0.167	600	0.099
410	0.088	530	0.177	610	0.089
420	0.087	532	0.178	620	0.086
430	0.088	534	0.178	630	0.085
440	0.089	536	0.178	640	0.085
450	0.092	538	0.179	650	0.084
460	0.097	540	0.178	660	0.084
470	0.107	550	0.174	670	0.084
480	0.114	560	0.163	680	0.084
490	0.126	570	0.145	690	0.084
500	0.140	580	0.123	700	0.084
510	0.154	590	0.112	710	0.084

رُسِمَ المنحني الدال على على تغير الإمتصاصية الضوئية بتغير طول الموجة ومنه تم تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي



الشكل(30): تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي للمعقد الآزوئي

يبين هذا الطّيف أنّ طول موجة الامتصاص الأعظمي للمعقد الآزوئي هو 538 نم.

- قيست الامتصاصية الضوئية لكل من محاليل السلسلة المعيارية بعد تمديدها عشر مرات على طول موجة 538 نم ثلاث مرات، وسجلت النتائج في الجدول التالي:

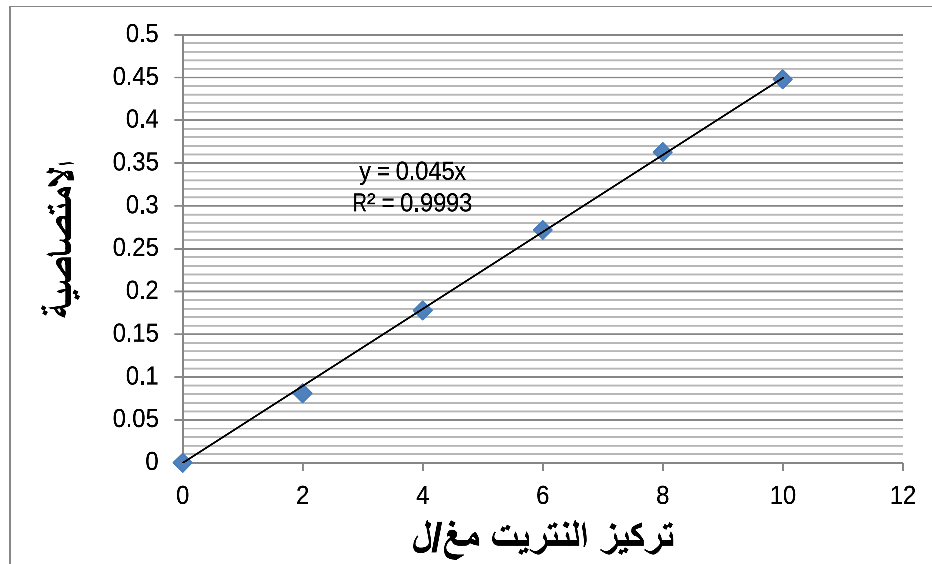
الجدول (17): الامتصاصية الضّوئية لمحاليل السلسلة المعيارية للنتريت

تركيز النِّتريت (مغ/ليتر)	الامتصاصية 1	الامتصاصية 2	الامتصاصية 3	متوسط الامتصاصية
2	0.081	0.082	0.81	0.081
4	0.179	0.178	0.176	0.178
6	0.270	0.274	0.271	0.272
8	0.365	0.362	0.363	0.363
10	0.446	0.449	0.448	0.448

رُسِمَ الخط البياني الممثل للعلاقة بين :

X: تركيز النتريت

Y: متوسط الإمتصاصية الضوئية.



الشكل(31) :العلاقة بين الامتصاصية الضّوئية والتركيز للسلسلة المعيارية للنتريت

استناداً إلى الشكل البياني السابق وُجِدَ أنَّ معادلة المستقيم: Y=0.045X

طريقة العمل لتصديق موثوقية الطّريقة:

حُضِّرت سلسلة شرائح جديدة كبيرة أبعادها (5×7) سم ^{2} تعمل بنفس الآلية، ُحمّلَ على كلٍ منها وبالتّرتيب قبل بقعة الوقاء نفس الحجم من سلسلة محاليل معيارية محضرة من النِّتريت واستخدم الماء المقطر كطور متحرك، وعندما وصل الطّور المتحرك إلى البقعة الأخيرة سُحِبَتْ الشرائح من الأوعية، ووضعت على سطح أفقي جاف و تمّ الانتظار مدة 5 دقائق، ثمَّ قُصَّت هذه البقعة وحلّت باستخدام الوقاء وقيست

الامتصاصية الضوئية لكلٍ من المحاليل الناتجة وحسبت تراكيزها بتعويض قيمة الامتصاصية الضّوئية بمعادلة المستقيم المستنتجة في الفقرة السّابقة

تحضير الشرائح الكبيرة (شرائح ضبط الطّريقة):

قُطِّعت أوراق التّرشيح (واتمان) إلى شرائح أبعادها (5×7) سم^2 وُضِعَ على بعد 2سم من الحافة السّفلية للشّريحة وباستخدام أنبوب شعري دقيق و بالترتيب 5 مل من كلٍ من محاليل السلسلة المعيارية للنتريت ذات التراكيز (0-2-4-6-8-10-12) مغ/ليتر، بحيث تغطي مساحة(5×1.5) سم^2، تركت الصفائح لتجف تحت تيار من الهواء، ثمَّ وضع على ارتفاع 0.5 سم منها وباستخدام أنبوب شعري جديد 2.5 مل وقاء (حمض الطرطر/طرطرات الصّوديوم) لتشغل مساحة (5×1) سم، ثمَّ بنفس الطريقة وعلى ارتفاع 0.5سم وضع 1مل محلول سلفانيلاميد بحيث يغطي مساحة (5×1) سم، و على ارتفاع 0.5 سم وضع 1مل محلول ن- نفتيل إيتيلين دي أمين دي هيدروكلوريد بحيث يغطي مساحة(5×0.5) سم وُضَعت كلٍ من الشّرائح المحضّرة في حوض يحتوي ماء مقطّر بشكلٍ عمودي و تُرِكت حتى ترتفع المياه ضمن الشّريحة بخاصة الاستشراب و يتطّور التّفاعل حسب المراحل التي ذُكرت في الفقرة السّابقة.

عندها ُسحِبَت الشّرائح من أحواض المياه و وُضعت على سطح أُفقي وتمَّ الانتظار مدة خمسة دقائق، ثمَّ قُصَّت كلٍ من البقع التي أظهرت اللّون البنفسجي وحُلّلت باستخدام 5 مل محلول وقاء الطّرطرات، ثمَّ رشّحت و قيست الامتصاصية الضوئية لكلٍ من الرّشاحات النّاتجة بعد إكمال الحجم لــ5 مل باستخدام مقياس الطيف الضوئي على طول موجة 538 نانومتر مقابل النّاصع وسجّلت النّتائج في الجّدول التّالي:

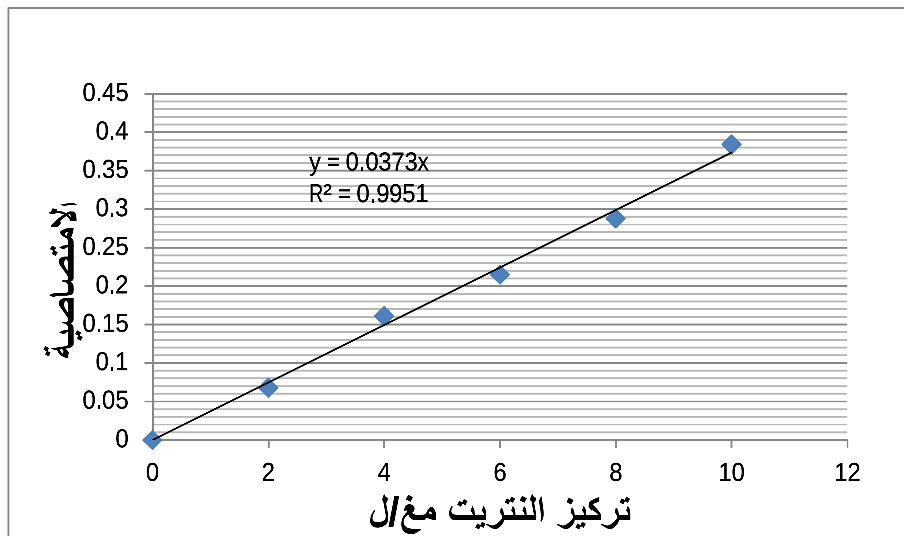
الجدول(18): الامتصاصيّة الضّوئية للرشاحات

الامتصاصية الضّوئية للرشاحة	تركيز محلول النِّتريت(مغ/ليتر)
0.068	2
0.161	4
0.215	6
0.288	8
0.384	10
0.449	12

1- خطية الطّريقة:

رسم الخط البياني الممثل للعلاقة بين :

X: تركيز النتريت المحّمل على الشريحة، Y: الامتصاصية الضوئية للرشاحة



الشكل(32): دراسة خطية التفاعل عنداستخدام الشرائح لكشف النتريت

تبين أن الطريقة تتمتع بخطية جيدة تظهر واضحة من خلال العلاقة: Y=0.037 X

ومعامل الارتباط ذو القيمة 0.995

2- الدقة:

لتعيين دقة الطريقة تم ّتجهيز شرائح و طوّر التفاعل تسع مرات للمحلول ذو التركيز 8 مغ/ليتر حسب الطريقة الواردة في الفقرة السابقة ثمَّ قيست الامتصاصية الضوئية وحسب تركيز المحلول الناتج في كل مرة وسجلت النتائج في الجدول (19):

الجدّول(19): دراسة التكرارية عند استخدام الشرائح

رقم العينة	X	$(X - \overline{X})$	$(X - \overline{X})^2$
1	0.638	-0.004	0.000016
2	0.657	0.015	0.000225
3	0.635	-0.007	0.000049
4	0.643	0.001	0.000001
5	0.639	-0.003	0.000009
6	0.648	0.006	0.000036
7	0.653	0.001	0.000001
8	0.639	-0.003	0.000009
9	0.623	-0.019	0.000361

وجد أنَّ التركيز الوسطي للرّشاحات =0.642 مغ/ليتر

و أن الانحراف المعياري: SD = 0.009

و الانحراف المعياري النسبي. RSD% =1.46

إذاً الطريقة تتمتع بانحراف معياري نسبي جيد لإجراء معايرة كمية، مع أنّ الشريحة مصممة لإجراء معايرة كيفية، وبالتالي يمكن بمراقبة تغيّر لون الشريحة كشف تلوث المياه بالنِّتريت.

3- المضبوطية :

تم ّتجهيز صفائح و طوّر التفاعل لتسعة محاليل تراكيزها 8 – 10 – 12 مغ/ليتر،

حيث أعيدت العملية لكل تركيز ثلاث مرات، و قيست الامتصاصية الضوئية للرشاحة وحسب التركيز العملي لكلٍ منها اعتماداً على معادلة المستقيم للسلسلة المعيارية وسجلت النتائج في الجدول (20):

الجدول (20): دراسة مضبوطية طريقة كشف النتريت باستخدام الشّرائح

التركيز الحقيقي مغ/ل	التركيز العملي مغ/ل	وسطي التراكيز العملية مغ/ل	النسبة المئوية للإستعادة%
8	6.38	6.43	80.4
	3.43		
	3.48		
10	8.64	8.54	85.4
	8.45		
	8.52		
12	9.97	9.99	83.3
	10.12		
	9.89		

من النتائج المدرجة في الجدول (20) وجد أن وسطي الاستعادة مساوٍ لــ (83.03%) وهو ضمن الحدود الموصى بها؛ فالطريقة ذات مضبوطية جيدة ومقبولة .

4- الانتقائية:

الطريقة خالية من التداخلات لاحتوائها مجموعتي السلفيت والأمين اللتين تحدفان تدخل شوارد النحاس والحديد التي تتدخل في بعض تفاعلات الديأزة، فعند تطبيق الطّريقة على عينات محضَّرة بتراكيز مختلفة لشوارد النحاس و الحديد و بدون وجود نتريت، كانت النّتيجة سلبية .

5- حد الكشف :

إنّ هذه الطريقة هي طريقة كشف نوعية، وقد ظهرت النتيجة الإيجابية عيانياً (اللّون الأحمر البنفسجي) اعتباراً من العينة ذات التركيز 1مغ/ليتر.

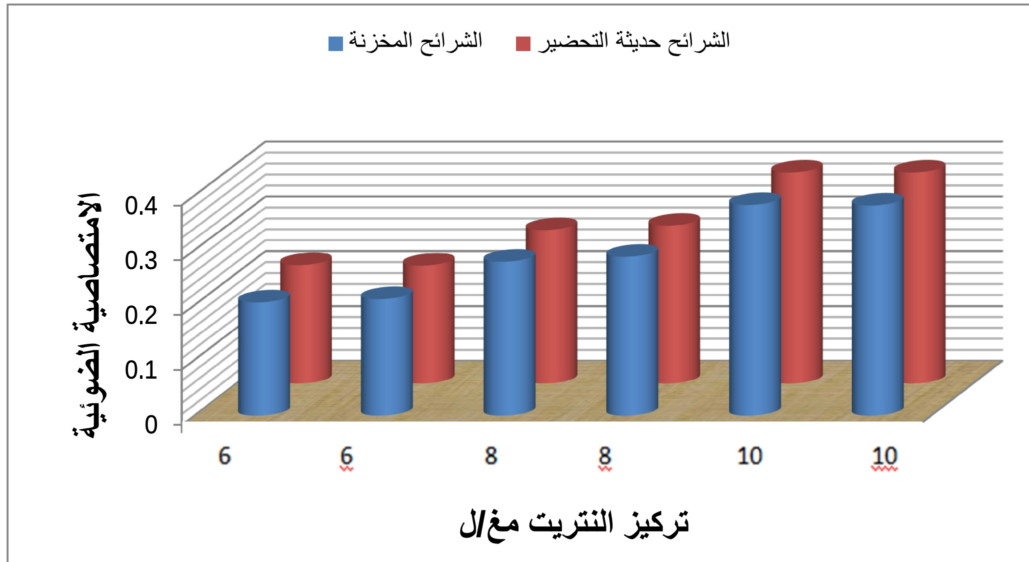
6- الثباتية:

خزّنت بعض الشّرائح الكبيرة بعد لفها بأوراق القصدير في عبوات محكمة الإغلاق في درجة حرارة 25°C بمعزل عن الضّوء و الّرطوبة لمدة شهرين ثمّ استخدمت لاختبار عينات مُحضّرة بتراكيز (6-8-10) مغ/ليتر، فظهرت عيانياً نتائج مماثلة تقريباً للسلسلة حديثة التّحضير، وللتأكد قُصَّت البقع الملونة وحلَّت باستخدام الوقاء ثمَّ قيست الامتصاصية الضّوئية للرشاحة حسب الطّريقة الواردة سابقاً وسجلت النّتائج في الجّدول (21)

الجدّول (21): دراسة تأثير التّخزين على أداء شرائح كشف تلوث المياه بالنّتريت

رقم العينة	تركيز العينة (مغ/ليتر)	الامتصاصية الضّوئية للرشاحة عند استخدام الشّرائح المخزنة	الامتصاصية الضّوئية للرشاحة عند استخدام شّرائح حديثة التّحضير
1	6	0.205	0.215
2	6	0.211	0.214
3	8	0.279	0.279
4	8	0.288	0.287
5	10	0.383	0.384
6	10	0.382	0.384

مثّلت العلاقة بيانياً بين نتائج الشرائح المخزنة والشّرائح حديثة التّحضير.



الشّكل(33): مقارنة نتائج الشرائح المخزنة مع نتائج الشّرائح حديثة التّحضير

ثالثاً

استخدام العتائد المُحضّرة ميدانياً لدراسة تلوث المياه بالرّصاص والنتريت في مناطق مختلفة من محافظات القطر العربي السّوري

1

تحري تلوث عينات المياه بالرّصاص ميدانياً

تم تحليل 60 عينة مياه في مناطق مختلفة من محافظات القطر العربي السّوري ميدانياً، وذلك بعد تحقيق دراسة وافية عن مصادر التّلوث الصّناعي و الزّراعي والمدني المتواجد في مكان أخذ العينة وبناء على ذلك قسمت العينات إلى ثلاث مجموعات وهي:

المجموعة الأولى:

تمثل المياه المستخدمة للشرب، و تشمل عينات مياه شرب معبأة تجارياً بدون أي

مضافات، وأخرى تمثل المياه الغازية المعبأة بعبوات معدنية، إضافة لعينات تمثل المياه التي تزود بها المنازل كمياه للشرب أو مياه الآبار المستخدمة للشرب.

المجموعة الثانية:

تشمل عينات جمعت من مصادر عامة للمياه كالأنهار و جداول المياه السّطحية التي تستعمل لري المزروعات إضافة لعينات جُمعت من بعض الآبار التي تستعمل لأغراض مختلفة لكنها لاتستعمل كمياه شرب.

المجموعة الثالثة:

تشمل العينات المأخوذة من منصرفات صناعية ومهنية ترمى في البيئة دون الالتزام بشبكات نظامية للصرف، وذلك للتأكيد على دور الصّناعة في عملية تلويث المياه.

وقد أُخذ بعين الاعتبار أن تُمثِّل العينة المياه المراد اختباره بشكل جيّد و صادق، حيث يجب أن تكون متجانسة تماماً، ودون أن يحدث أي تغيُّر أو تحوُّل في خصائص المياه الفيزيائية أو الكيميائية.

كما تم تحري وجود الرّصاص في عينات المجموعات الثلاثة باستخدام جهاز الامتصاص الذّري الغرافيتي لمقارنة النتائج.

وأدرجت النتائج في الجداول التالية:

الجدول (22): نتائج اختبار عينات المجموعة الأولى

رقم العينة	الموقع المدروس	تركيز الرصاص حسب طريقة العتائد (مكغ/ليتر)	تركيز الرصاص حسب طريقة الامتصاص الذري (مكغ/ليتر)	التعبير عن نتيجة طريقة العتائد بالرموز
1	مياه شرب معبأة (بقين)	0	0	-
2	مياه شرب معبأة (فيجة)	0	0	-
3	مياه شرب معبأة (الريم)	0	0.1	-
4	مياه شرب معبأة (الجبل)	0	0.1	-
5	مياه غازية سفن آب(عبوة معدنية)	0	0	-
6	مياه غازية بيبسي كولا(عبوة معدنية)	0	0	-
7	مياه غازية ميرندا (عبوة معدنية)	0	0.1	-
8	مياه غازية أوغاريت (عبوة معدنية)	0	0.1	-
9	كلية الصَّيدلة جامعة دمشق	0	0.2	-
10	مياه شرب قدسيا	0	0.2	-
11	مياه شرب المزة القديمة	0	0.4	-
12	مياه شرب كفرسوسة القديمة	0	0.3	-
13	مياه شرب الإحدى عشرية	0	0.7	-
14	مياه شرب جوبر	0	0.5	-
15	مياه شرب القدم	0	0.2	-
16	مياه شرب حرستا	0	0.3	-
17	مياه شرب الكسوة	0	0.2	-
18	بئر مياه للشرب خان الشيح	0	0.6	-
19	بئر مياه للشرب دير العصافير	0	0.1	-
20	بئر مياه للشرب الغزلانية	0	0.3	-

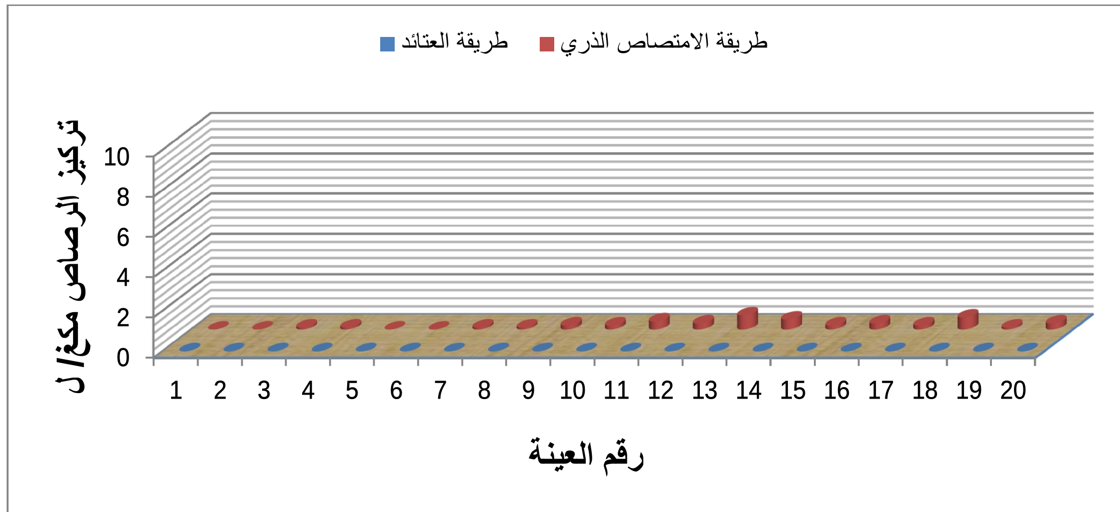
الجدول (23): نتائج اختبار عينات المجموعة الثّانية

رقم العينة	الموقع المدروس	تركيز الرصاص حسب طريقة العتائد (مكغ/ليتر)	تركيز الرصاص حسب طريقة الامتصاص الذري (مكغ/ليتر)	التعبير عن نتيجة طريقة العتائد بالرموز
1	جدول مياه (1) - الإحدى عشرية	90	89.8	++++
2	جدول مياه (2)- الإحدى عشرية	80	82.7	++++
3	مياه ري- الدّباغات	20	19.3	+
4	مياه ري (زملكا)	0	2.6	-
5	مياه ري (كفرسوسة القديمة)	30	34.4	++
6	بئر مياه (كفرسوسة القديمة)	0	5.4	-
7	نهر بردى (عين الفيجة)	0	1.2	-
8	نهر بردى الرَّبوة	0	8.2	-
9	نهر بردى (تورا)	0	6.7	-
10	نهر بردى (المليحاني)	20	19.6	+
11	نهر بردى (الداعياني)	20	23.5	+
12	بئر ارتوازي (الزبلطاني)	70	73.4	+++
13	بئر(الدّباغاتّ)	20	23.4	+
14	بئر مياه (السبينة)	0	6.7	-
15	بئر مزرعة(1) دوما	0	3.4	-
16	بئر مزرعة(2) دوما	0	7.7	-
17	بئر مزرعة(1) عدرا البلد	0	11.2	-
18	بئر مزرعة(2) عدرا البلد	0	9.4	-
19	بئر مزرعة(1) سقبا	0	6.5	-
20	بئر مزرعة(2) سقبا	0	4.8	-

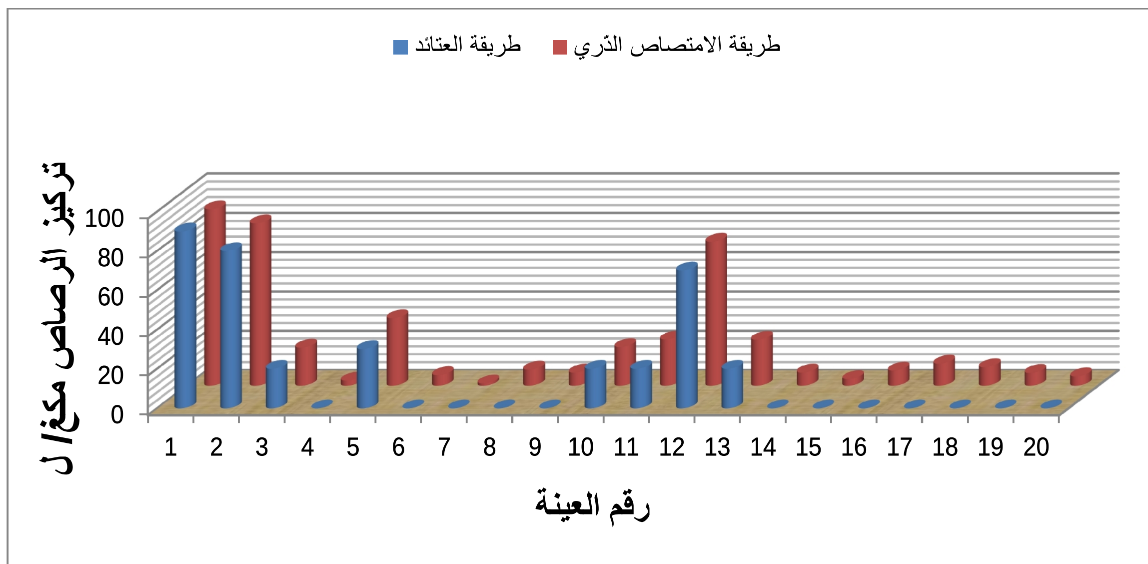
الجدول (24): نتائج اختبار عينات المجموعة الثّالثة

رقم العينة	الموقع المدروس	تركيز الرصاص حسب طريقة العتائد (مكغ/ليتر)	تركيز الرصاص حسب طريقة الامتصاص الذري (مكغ/ليتر)	التعبير عن نتيجة طريقة العتائد بالرموز
1	منصرفات محل صناعة بطاريات (القابون)	90	88.6	++++
2	منصرفات محل دهان سيَّارات (القابون)	40	37.6	++
3	منصرفات محل دهان سيَّارات (حرستا)	70	72.3	+++
4	منصرفات محل دهان سيَّارات (القدم)	70	66.5	+++
5	منصرفات محل دهان سيَّارات (النشابية)	60	61.8	+++
6	منصرفات محل كهرباء سيَّارات (النشابية)	40	40.2	++
7	منصرفات معمل بلاستيك (السبينة)	30	32.4	++
8	منصرفات محل دهان سيَّارات (السبينة)	40	36.3	++
9	منصرفات محل صيانة غسالات (صحنايا)	50	48.2	+++
10	منصرفات مغسل سيَّارات الربوة 1	40	38.7	++
11	منصرفات مغسل سيَّارات الربوة 2	50	48.6	+++
12	منصرفات مغسل سيَّارات قدسيا	40	40.3	++
13	بئر مياه قرب معمل كابلات السفيرة (حلب)	40	43.4	++
14	بئر مياه قرب معمل بطاريات السفيرة	20	22.4	+
15	قناة ري قرب معمل بطاريات السفيرة	30	31.3	++
16	قناة ري قرب معمل كابلات السفيرة (حلب)	20	21.6	+
17	منصرفات معمل دهان(حمص)	30	28.6	+
18	بئر مياه قرب معمل الدهان (حمص)	15	16.8	+
19	بئر مياه قرب معمل دهان دمشق	0	13.7	-
20	جدول مياه قرب معمل دهان دمشق	0	6.3	-

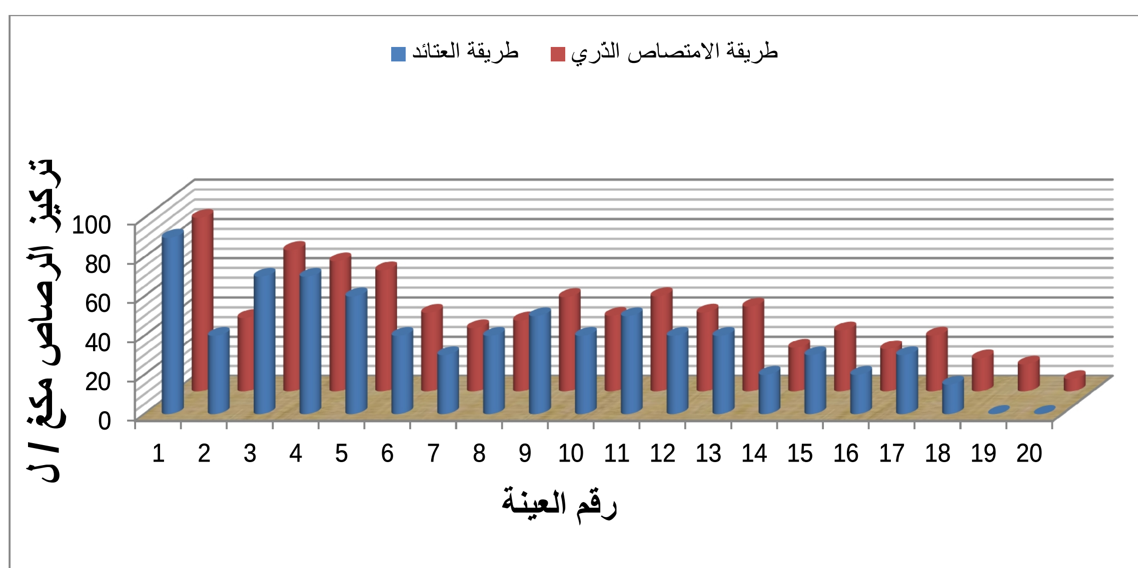
مثلت نتائج كلٍ من المجموعات الثّلاثة بيانياً بالأشكال التّالية:



الشّكل(34): كشف تلوث عينات مياه الشرب بالرّصاص بكلٍ من طريقة العتائد و طريقة الامتصاص الذري



الشّكل(35): كشف تلوث المياه بالرّصاص لعينات جمعت بشكل عشوائي من مصادر مختلفة بكلٍ من طريقة العتائد و طريقة الامتصاص الذري



الشّكل(36): كشف تلوث المياه بالرصاص لعينات جمعت من مياه صرف صناعية بكلٍ من طريقة العتائد و طريقة الامتصاص الذري

2

- تحري تلوث عينات المياه بالنِّتريت ميدانياً:

استعملت شرائح كشف النتريت لتقصي تلوث المياه في مزارع وسهول محافظة ريف دمشق نظراً لانتشار الآبار بكثرة واعتماد سكان هذه المناطق على الآبار كمياه للشرب والري والاستعمالات المنزلية، وقد أُخذ بعين الاعتبار أن تُمثَّل العينة المياه المراد اختباره بشكل جيّد و صادق، حيث يجب أن تكون متجانسة تماماً، ودون أن يحدث أي تغيُّر أو تحوُّل في خصائص المياه الفيزيائية أو الكيميائية.

وقد تمت مقارنة النتائج التي حصلنا عليها عند استخدام الشرائح مع الطرق الآلية ودلك بتطبيق تفاعل كريس والاستعانة بسلسلة محاليل معيارية واستخدام مقياس الطيف الضوئي لقياس الامتصاصية وحساب التركيز.

قسمت العينات تبعاً للمناطق التي جمعت منها على الشكل التالي:

1- منطقة غوطة دمشق الشرقية.

2- منطقة غوطة دمشق الغربية.

وأدرجت النّتائج في الجّداول التّالية

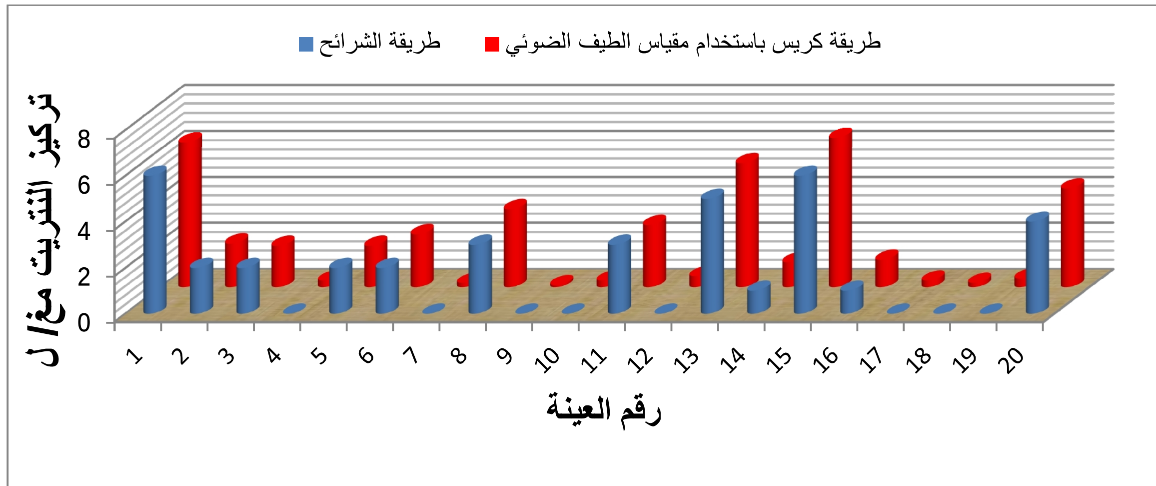
الجدول(25): نتائج اختبار عينات المجموعة الأولى للنتريت

رقم العينة	الموقع المدروس	تركيز النتريت حسب طريقة الشرائح مغ/ ل	تركيز النتريت باستخدام مقياس الطيف الضوئي مغ/ ليتر
1	الغزلانية (بئر مزرعة1)	6	6.3
2	الغزلانية (بئر مزرعة2)	2	1.9
3	شبعا (بئر مزرعة1)	2	1.8
4	شبعا (بئر مزرعة2)	0	0.3
5	عقربا(بئر مزرعة1)	2	1.8
6	عقربا(بئر مزرعة2)	2	2.3
7	المليحة (بئر مزرعة1)	0	0.2
8	المليحة (بئر مزرعة2)	3	3.4
9	المليحة (بئرمنزل)	0	0.1
10	جسرين (بئر منزل)	0	0.3
11	الحسينية (بئر أرض للرعي)	3	2.7
12	الحسينية (بئر مزرعة)	0	0.5
13	الذيابية (بئر قرب مياه صرف صحي)	5	5.4
14	حزة (بئر مزرعة)	1	1.1
15	حزة (بئر مزرعة)	6	6.5
16	كفربطنا (بئر مزرعة)	1	1.2
17	سبينة (بئر مزرعة)	0	0.3
18	خربة الورد(بئر منزل)	0	0.2
19	دير العصافير (بئر منزل)	0	0.4
20	حرستا (بئر أرض يرويها بردى)	4	4.3

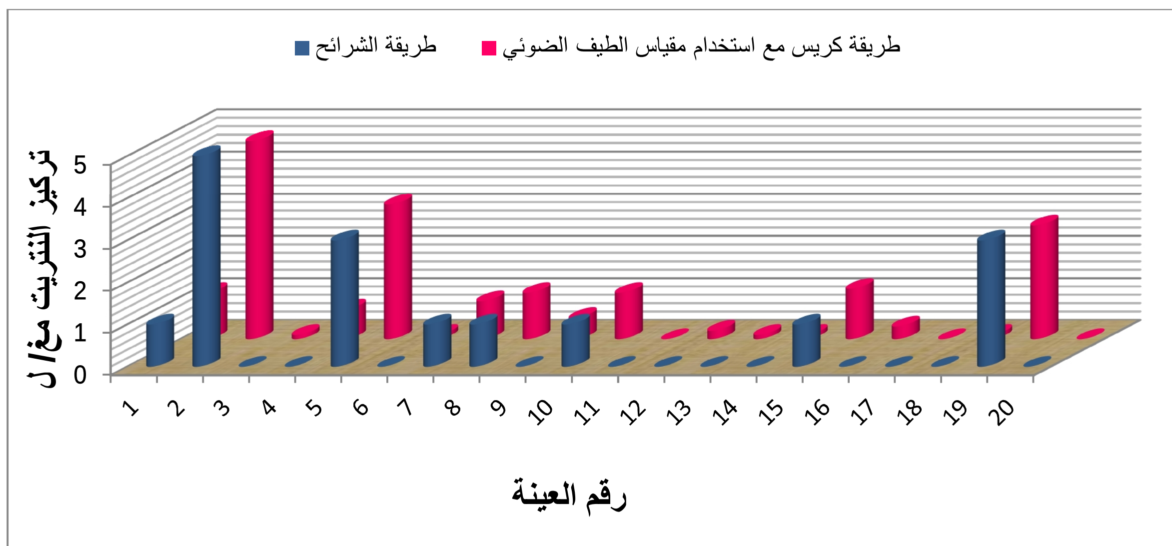
الجدول(26): نتائج اختبار عينات المجموعة الثانية للنتريت

رقم العينة	الموقع المدروس	تركيز النتريت حسب طريقة الشرائح مغ/ ل	تركيز النتريت باستخدام مقياس الطيف الضوئي مغ/ ليتر
1	الحجر الأسود(بئر مزرعة)	1	1.1
2	الحجر الأسود(بئر قرب حفرة فنية للصرف)	5	4.7
3	الحجر الأسود (مياه الشرب)	0	0.1
4	القدم (بئر منزل)	0	0.7
5	القدم (بئر منزل بجانب مجارٍ مفتوحة)	3	3.2
6	خان الشّيح (بئر منزل)	0	0.1
7	خان الشّيح (بئر مزرعة1)	1	0.9
8	خان الشّيح (بئر مزرعة2)	1	1.1
9	جديدة عرطوز (بئر مزرعة1)	0	0.5
10	جديدة عرطوز (بئر مزرعة2)	1	1.1
11	جديدة عرطوز (بئر منزل)	0	0
12	صحنايا (بئر مزرعة1)	0	0.2
13	صحنايا (بئر مزرعة2)	0	0.1
14	الدرخيبية (بئر مزرعة1)	0	0.1
15	الدرخيبية (بئر مزرعة2)	1	1.2
16	الدرخيبية (بئر مزرعة3)	0	0.3
17	المعضمية (بئر منزل1)	0	0
18	المعضمية (بئر منزل2)	0	0.1
19	المعضمية (بئر قرب حفرة فنية للصرف	3	2.7
20	المعضمية (مياه الشّرب)	0	0

كما مثلت نتائج كلٍ من المجموعتين بيانياً :



الشّكل(37): كشف تلوث المياه بالنتريت لعينات جمعت من غوطة دمشق الشّرقية بكلٍ من طريقة الشّرائح وطريقة كريس باستخدام مقياس الطيف الضوئي



الشّكل(38): كشف تلوث المياه بالنتريت لعينات جمعت من غوطة دمشق الغربية بكلٍ من طريقة الشرائح و طريقة كريس باستخدام مقياس الطيف الضوئي

رابعاً

النتائج

تمكنّا من تجهيز عتائد اختبار لكشف تلوث المياه بالرَّصاص وتحديده بشكل نصف كمي، بتراكيز أكبر أو تساوي 15مكغ/ليتر، وهي حدود قريبة جداً من الحدود المسموحة من قبل هيئة المواصفات والمقاييس العربية السُّورية، حيث حدَّدت المواصفة القياسية السُّورية 2007/45. الحد الأقصى المسموح به من الرَّصاص في مياه الشرب 10مكغ/ليتر [67] .

وهي طريقة تمتاز بدقتها، وإمكانية توفرها ميدانيّاً، وسرعة إنجاز التحليل، وسهولة التَّطبيق، وقلّة الكلفة مقارنة بالتّحاليل الآلية .

حيث أنَّ استخدام جهاز الامتصاص الذّري (وهو الطّريقة الآلية الأكثر استخداماً) وإن كان يسمح بكشف ومعايرة كميات زهيدة من الرَّصاص في الميّاه إلا أنه يشترط العمل على الجّهاز المزوَّد بفرن الغرافيت لكشف التلّوث بآثار زهيدة (أصغر من150 مكغ/ليتر) التي و رغم صغرها فإنّها تسبّب مشاكل صحية خطيرة، علاوة على ارتفاع ثمنه، وضرورة توفر الكادر المدرب لاستعمال الجّهاز، وضرورة جمع العينات وحفظها بالشروط المناسبة ونقلها من مكان دراسة التّلوث إلى المخبر.

أيضاً بالنسبة للنتريت تمكنّا من تجهيز شرائح ذات تقنية بسيطة تمكننا من كشف تلوث المياه بالنِّتريت وتحديده بشكل نصف كمي ميدانياً، بتراكيز قريبة من الحدود المسموحة من قبل هيئة المواصفات والمقاييس العربية السُّورية، حيث حدَّدت المواصفة القياسية السُّورية (2007/45) الحد الأقصى المسموح به من النتريت في مياه الشرب 0.2مغ/ليتر. و قد امتازت هذه الشرائح بالدّقة وإمكانية التّوفر ميدانياً وسرعة إنجاز التحليل، وسهولة التَّطبيق، وقلّة الكلفة.

تفسير النّتائج:

عند استخدام عتائد كشف الرّصاص لدراسة تلوث بعض عينات المياه أظهرت النتائج أنَّ تركيز معدن الرّصاص في عينات مياه الشرب والآبار البعيدة عن المخلفات الصّناعية يقع ضمن الحدود المقبولة، لكنه يرتفع بشكل ملحوظ في العينات المأخوذة من مناطق أنشأت فيها ورشات لبعض الصناعات التي تعتمد على الرّصاص كالعينات المأخوذة من منطقتي الإحدى عشرية و الزبلطاني حيث تنتشر ورشات تصنيع وصيانة البطاريات، كما لوحظ ارتفاع تركيزه في العينات المأخوذة من منطقة الدّباغات والمنصرفات الصّناعية (منصرفات معامل الدّهان والبطاريات والكابلات) ومخلفات بعض المهن (مغاسل السّيارات وورشات دهان وميكانيك السّيارات وصيان الغسالات) التي ترمى في البيئة دون التّقيد بضوابط أو شروط السّلامة البيئية.

أما بالنسبة لعينات النتريت فقد لوحظ ارتفاع تراكيز النّتريت في منطقة الغوطة الشّرقية في الآبار الموجودة في مزارع مسمدة بسماد عضوي يحوي مخلفات عضوية ربما ارتشحت عبر طبقات التّربة إلى المياه الجّوفية بوساطة مياه الأمطار بالإضافة

إلى أنَّ أغلب هذه الآبار كانت قليلة العمق كالعينات(2-3-5-6-8-14-16)، أما العينات(1-2-20) فهي مأخوذة من آبار قريبة من تفرعات الأنهار التي تحمل معها مخلفات بشرية وصناعية وعضوية ترتشح إلى المياه الجّوفية، أما العينة (11) فهي مأخوذة من بئر محفور في أرض للرعي وتلوثه بشاردة النتريت ناتج عما تتركه المواشي من مخلفات عضوية، أما العينة(11) فهي مأخوذة من بئر منزل قرب مياه صرف صحي سطحية مما يسبب تسرب المخلفات العضوية من هذه المياه إلى المياه الجّوفية. أما العينات المدروسة في منطقة غوطة دمشق الغربية فقد لوحظ انخفاض تراكيز النّتريت فيها نسبة للعينات المدروسة في منطقة غوطة دمشق الغربية وربما يعود السبب لعمق هذه الآبار من جهة ولكون المياه الجّوفية في هذه المنطقة تتغذى من مياه الأمطار ومن نهر الأعوج وروافده، وهذا النّهر لا تصب فيه أية مجارٍ، وبالتالي تقل نسبة المخلفات العضوية فيه، أما ارتفاع تركيز النّتريت في مياه العينات(2-5-19) فالسبب عائد لقربها من مياه الصرّف الصحي سواء السطحية منها أو التي تنتهي إلى حفر فنية تسمح بارتشاح الملوثات عبر طبقات التّربة.

خامساً

التّوصيات والمقترحات

خلص هذا البحث من خلال النّتائج التي تمَّ التوصل إليها إلى مجموعة من التّوصيات والمقترحات:

- عدم الإصرار على استخدام الأجهزة الآلية عالية التكلفة لكشف التّلوث، بل التوجه لتطوير واستخدام طرق بسيطة سريعة ذات دقة وحساسية مناسبتين لإجراء المسح الميداني للتلوث.

- ضرورة المراقبة المستمرة لمياه الشّرب والمياه الجّوفية.

- ضرورة العمل على تطوير طرق سريعة لكشف تلوث المياه بالملوثات الخطرة الأخرى (الكادميوم- النيكل- الكروم-....) تسمح بمراقبة دورية للمياه، وتوفر والوقت والجّهد والمال.

- المراقبة الشّديدة للورشات الصغيرة، وبعض الجماعات التي تقوم بنشاطات فردية غير مدروسة وتلقي بمخلفاتها في البيئة، دون التّقيد بشروط وضوابط السّلامة البيئية.

-المراقبة الشّديدة للمنشآت الصناعية، لضمان التّصريف الملائم لمخلفاتها.

- عدم رمي النفايات في المسطحات المائية.

-إنشاء محطّات معالجة للمياه، للحدّ من خطورة مخلفات الصّناعة.

- نقل المعامل لخارج المناطق السّكنية ولمسافات بعيدة.

- فرض قيود وضوابط أكثر تشدداً على مُستعمل المياه وملوثها.

- الإقلال من استخدام الأسمدة الآزوتية والسماد العضوي بكميات كبيرة.

- تطبيق أنظمة توعية للفلاحين، تزودهم بالمعلومات الضّرورية لاستخدام الأسمدة بشكل مدروس وعند الحاجة.

- عدم استخدام مياه الآبار قليلة العمق كمياه للاستخدامات الغذائية.

- يفضل حفر الآبار المستخدمة من قبل الإنسان في أماكن بعيدة عن الأنهار تفادياً لتلوث هذه الآبار بما تحمله الأنهار من مخلفات عضوية وفائض السّماد.

References

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR): Toxicological profile for lead, Atlanta, 10 May 2008 .

2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR): Nitrate/Nitrite Toxicity, Atlanta, 24 September 2007.

3. Alexander A, Cause of Methemoglobinemia Illness versus Nitrate Exposure, Environmental Health Perspectives Volume 109, Number 1, January 2001.

4. Bachholz D, Killpack K, and Scott C, Nitrogen in the Environment: Denitrification, Unirversity of Missouri, October 1993.

5. British pharmacopoeia, volume I, 2007.

6. Chiu K., and Lang Q. Spectrophotometric determination of lead**,** Pharm tech Europe. April, 2008.

7. Ciudad G , Rubilar O, Munoz P, Ruiz G, Chamy R, Vergara C and Jeison D**,** Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process. Science Direct Volume 40, Issue 5, Pages 1715-1719 April 2005.

8. Commission of the European Communities, Report of the Scientific Committee for Food on Nitrate and Nitrite (38th series) 1997.

9. Craig C. and Jau c., Measurement of lead in drinking water by atomic absorption spectrometry with dithizone extraction, Toxicological and Environmental Chemistry, Volume 63, Issue 1-4 pages 163 –170, September 1997.

10. Daland R, Lead and human health, American Council on Science and Health, second edition, July 2000.

11. Environmental Health Investigations Branch, California Department of Health Services**,** Health Concerns Related to Nitrate and Nitrite in Private Well Water, 2000.

12. Esswein J. Handwipe disclosing method for the presence of lead, United states patent. Patent No:us 6,248,593. Date of patent: Jun 2001.

13. Finkelstein Y, Markowitz ME, and Rosen JF. Low-level lead-induced neurotoxicity in children: an update on central nervous system effects. U.S. National Library of Medicine National Institutes of Health. 1998 Jul;27(2):168-76.

14. Fitch A, Critical Reviews in Analytical Chemistry, Loyola University Chicago, 28(3):267-345 (1998).

15. Fitch A, Lead Lab: Teaching Instrumentation with a Single Analyte,Loyola University Chicago, 2001.

16. Flora S, Mittal M. and Mehta A., Heavy metal induced oxidative stress and its possible reversal by chelating therapy. Indian J Med Res volume 128, pages 501-523, October 2008.

17. Gidlow D, Lead toxicity**.** Occupational Medicine; volume 54 pages76–81, 2004.

18. Howard J, A biokinetic model for lead metabolism with a view to its extension to pregnancy and lactation; (1) further validation of the original model for non-pregnant adults, The Science of The Total Environment, Volume 246, Issue 1, 31 January 2000, Pages 69-78.

19. Huang G, Ju-Dan J, and Hou Q, A study on carcinogenesis of endogenous nitrite and nitrosamine and prevention of cancer, Science Direct, Volume 358, Issue 1, Pages 7-14, 28 October 1996.

20. International Conference on Harmonization (ICH) Harmonised Tripartite Guideline, Validation of Analytical Procedures: Methodology.Step4, Consensus Guideline, November 1996.

21. Ideriah T, Braide S and Stanley H, A comparison of methods of analysis for lead in environmental samples. Environmental Research Journal volume 1, pages (1-4), Oct 2007.

22. James R , leonore N, Puzas E, The Association between Environmental Lead Exposure and Bone Density in Children.Environmental Health Perspective, Volume 112, No(11), 2004.

23. Jungreis E, Nechama M, A simple direct estimation of ultramicroquantities of lead in drinking water using sodium rhodizonate**,** Microchemical Journal Volume 34, Issue 2, October 1986, Pages 219-221.

24. Karim Z. , Mumtaz M. , Siddique A. , Anwer S. and Zafar U. determination of lead in water by preconcentration technique using ammonium pyrolidine dithiocarbamate and dithizone . Saudi Chem. Soc. Volume. 12, No. 4; pages. 463-468 , Oct, 2008 .

25. Knobeloch L, Salna B, Hogan A, Postle J, Anderson H. Blue babies and nitrate-contaminated well water. Environmental Health Perspect Volume 108, Number 7, July 2000.

26. Kozarsky N, Eliot M, Dianne C. Lead test dauber. . United states patent. Patent No:us 5,558,835. Date of patent: September.24, 1996.

27. Lyman H, A sensitive field test for heavy metals in water, Geo Science World,1998.

28. Morbidity and Mortality Weekly Report Centers for Disease Control and Prevention, Methemoglobinemia attributable to nitrite contamination of potable water, Atlanta (1997).

29. Murata K, Dakeishi M, Le ad Toxicity: Dose the critical level of lead resulting in adverse effects differ between adults and children? , Journal of Occupational Health, volume 51,pages (1-12), 2009.

30. National Institute of Public Healthand Environmental Protection, Nitrite and potential endogenous formation of N-nitroso compounds. Netherlands, 2003.

31. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Fourth Edition. LEAD by Flame AAS: Method 7082, Issue 2 ,15 August 1994.

32. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Fourth Edition. Lead by GFAAS: Method 7105, Issue (2) ,15 August 1994.

33. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Fourth Edition. Lead in Dust wiepes by chemical spot test 9105, Issue1 15 March 2003.

34. Okafor N and Ogbonna U**,** nitrate and nitrite contamination of water sources and fruit juices marketed in South-Eastern Nigeria Science Direct Volume 16, Issue 2, 2 April 2003., Pages 213-218.

35. Olympio K, Gonçalves C, Gunther W, and Bechara E, Neurotoxicity and aggressiveness triggered by low-level lead in children, Pubmed**,** Volume 26, No (3): pages 266-275. Sep 2009.

36. Panstw R,and Hig Z, Nitrates and nitrites and the utilization of beta-carotene. I. The effect of different amounts of dietary nitrates and nitrites on the utilization of beta-carotene in rats, Pubmed**,** Volume 41, No (3): pages (166-174), 1990.

37. Peters J., Weisskopf M., Schwartz J., Sparrow D., Nie H, Hu H., Wright R. and Wright R. Interaction of stress, lead burden, and age on cognition in older men: the VA Normative Aging Study. Environ Health Perspect. Volume 118, No (4): pages 505-510, April 2010.

38. Rahde A and Riachuelo R, Monograph on Lead, International Program on chemical safety evaluation, October 2007.

39. Regina A, Howard H, Marc G, and Schwartz S **,** Cumulative Lead Dose and Cognitive Function in Adults: A Review of Studies That Measured Both Blood Lead and Bone Lead .

Environ Health Perspect . Volume 115, No (3): 483–492,Mar 2007.

40. Ruiz G, Jeison D, Rubilar O, Ciudad G and Chamy R, Nitrification – denitrification via nitrite accumulation for nitrogen removal from wastewaters. Science Direct Volume 97, Issue 2, , Pages 330-335, January 2005.

41. Sanders T, Liu Y, Buchner V, Tchounwou PB, Neurotoxic effects and biomarkers of lead exposure, Pubmed Volume 24, No (1): Pages 15-45, Jan 2009.

42. Stone Marcia J, Process and apparatus for testing for substances in liquids , United States Patent NO 5445965, Aug1995 .

43. Stone,J, Chemical spot test for lead in paint and other media. United states patent. Patent No:us 6,800,485. Oct 2004.

44. Stone J, Process for testing for substances in liquids United states patent. Patent No:us 5,496,736. Date of patent: March 5, 1996.

45. Stone J, Test swab cartridge type device and method for detecting lead and cadmium . United states patent. Patent No:us 5039618 . Aug 1991.

46. Stone J, Test swab device and method of detecting Lead, Mercury, Arsenic, and Bismuth. United States patent. Patent No: us 5,330,917. Jul 1994.

47. The International Programme on Chemecal safety (IPCS), Monographs - analytical and toxicological data 2010.

48. Teert J; Gerrit A, Health Implications of Exposure to Environmental Nitrogenous Compounds .Toxicological Reviews. Volume 22 - Issue 1 - pp 41-51, 2003.

49. Trullols E., Validation of Qualitative Analytical Methods, Universitat Rovira i Virgili, Department of Analytical Chemistry and Organic Chemistry, Tarragona, April 2006.

50. Urie MW, Kurath DE, Campbell JA , WagnerJJ, and Soderquist CZ, Regulatory DQO Test Plan for Determining Method Detection Limits, Estimated Quantitation Limits, and Quality Assurance Criteria for Specified Analytes, Battelle Pacific Northwest Division, Richland, Washington, January 2001.

51. U.S. Environmental Protection Agency,Office of Ground Water and Drinking Water, Nitrification, August 15, 2002.

52. United States Pharmacopeia 30 Chapter 1225.

53. Vaziri, N. and Gonick H. Cardiovascular effects of lead exposure, Indian J MED Res 128, pp 426-435, October 2008.

54. Vaziri, N. Mechanisms of lead-induced hypertension and cardiovascular disease, American journal of physiology. Volume 295, No (2): Pages 454–465 Aug 2008.

55. Watson A,color reaction in the micro-chemical determination of minerals.

56. Weuve J,Grodstein F, Cumulative exposure to lead in relation to cognitive function in older women, Environmental Health Perspectives. Volume 117, No (6): Pages 574–580, Jun 2009.

57. White,Kenneth T**,** Color test card package for testing for the presence of lead, United states patent. Patent No:us 6225128 May 1, 2001.

58. Williams C and Maillard V, Environmental Sampling and Monitoring Primer, Statistics for Environmental Engineers 1997.

59. World World Health Organization, Nitrate and nitrite in drinking-water**,** Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2007.

60. Xu J., Ji L. and Xu L. Lead-induced apoptosis in PC 12 cells, Involvement of p53, Bcl-2 family and caspase-3. Science Direct Volume 166, Issue 2, Pages 160-167, 10 October 2006.

61. Health Organization, International Program on Chemical Safety, Poisons Information Monograph, Nitrates and Nitrites. 2006.

62. الجندي .فيصل، حيدر.سامر، الكيمياء الصيدلية(1)، منشورات جامعة دمشق، 2010 .
63. العساف.زيد، الوجيز في الكيمياء الغذائية، دمشق،منشورات جامعة دمشق، 1992 .
64. صبح لينا، دراسة بعض المركبات النّترية في عدد من الخضروات الورقية المستخدمة غذائياً في سورية، كلية الصّيدلة- جامعة دمشق (رسالة ماجستير)،1997.
65. عطائي محمد منير، البوز سامية .الكيمياء التّحليلية (2)، منشورات جامعة دمشق 2000
66. عطائي محمد منير، محاضرات تحليل المياه 2006- 2007.
67. هيئة المواصفات والمقاييس العربية السّورية، مياه الشّرب، م.ق.س 2007/45.

الفهرس

فهرس الجداول

فهرس الأشكال

38	كشف تلوث المياه بالنتريت لعينات جمعت من غوطة دمشق الغربية بكلٍ من طريقة الشرائح و طريقة كريس باستخدام مقياس الطيف الضوئي	102